

**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**Departamento de Química Física**



**Estudio Coupled Cluster de potenciales  
de interacción en complejos de  
van der Waals.**

**José Luis Cagide Fajín**  
Departamento de Química Física  
Universidad de Santiago de Compostela, 2006

# ÍNDICE.

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	3
<b>2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS</b> .....	5
2.1 Antecedentes metodológicos.....	5
2.2 Antecedentes de los sistemas objeto de estudio.....	7
<b>3. METODOLOGÍA</b> .....	21
3.1 Metodología “ab initio” .....	21
3.1.1 Cálculo de la energía de interacción.....	21
3.1.2 Método CCSD(T).....	23
3.1.3 Evaluación de la energía de interacción en estados excitados.....	29
3.1.4 Selección de la base.....	32
3.2 Ajuste de las energías de interacción.....	34
3.3 Evaluación del espectro rovibracional.....	38
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	50
4.1 Resultados para los complejos formados por Helio y una molécula HX: He-HF, He-HCl, He-HBr y He-HI.....	50
4.1.1 Selección de la base.....	50
4.1.2 Superficies de energía potencial.....	58
4.1.3 Evaluación del espectro rovibracional.....	73
4.2 Resultados para el Ne-HCl.....	81
4.2.1 Selección de la base.....	81
4.2.2 Superficie de energía potencial.....	83
4.2.3 Evaluación del espectro rovibracional.....	86
4.3 Resultados para el He-NH <sub>3</sub> .....	89
4.3.1 Selección de la base.....	89
4.3.2 Superficie de energía potencial.....	91

4.4 Resultados para los complejos formados por Ar y una molécula aromática: Fluorobenceno-argón, p-difluorobenceno-argón ( $S_0$ ) y el p-difluorobenceno-argón ( $S_1$ ).....	96
4.4.1 Selección de la base.....	96
4.4.2 Superficies de energía potencial.....	96
4.4.3 Evaluación del espectro rovibracional.....	121
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>134</b>
<b>6. APÉNDICE.....</b>	<b>137</b>
<b>7. REFERENCIAS.....</b>	<b>163</b>

# 1.INTRODUCCIÓN.

El gran avance experimentado por la informática en los últimos veinte años, especialmente en el aumento de la velocidad de cálculo y la consecución de memorias más eficientes y con mayor capacidad de almacenaje, ha propiciado que los ordenadores se conviertan en una importante herramienta de investigación científica. Parejo a este desarrollo de la informática ha ido la mejora y perfeccionamiento de los métodos de cálculo y los correspondientes programas informáticos desarrollados con el fin de aplicarlos.

La simulación por medio de ordenadores se emplea en un sinnúmero de campos científicos destacando campos como la meteorología, la física y la química. Aunque la simulación de experimentos mediante ordenadores no puede sustituir al laboratorio proporciona una gran ayuda, encaminando y reduciendo el trabajo en éste.

Se denominan complejos de van der Waals a aquellos formados por moléculas, átomos o iones, unidos mediante fuerzas débiles generalmente de tipo dispersivo, inductivo u orientativo, denominadas fuerzas de van der Waals. Debido a este tipo de enlace, estos complejos conservan la mayoría de las propiedades de los monómeros que los componen; presentan energías de disociación bajas (menores que 2 kcal/mol), largas distancias de enlace y frecuencias de vibración bajas. A pesar de la debilidad de este tipo de fuerzas estos complejos pueden llegar a presentarse en estado sólido a medida que este tipo de fuerzas se hacen más importantes, bien en número o en cuantía energética. Estos complejos pueden existir entre moléculas, átomos y moléculas e iones y moléculas.

Desde el punto de vista energético los complejos más débilmente ligados son los que presentan solamente fuerzas de tipo dispersivo, que son debidas a la formación de dipolos instantáneos en los monómeros que componen estos complejos y a la atracción entre éstos. Las fuerzas de tipo orientativo son debidas a la atracción entre dipolos permanentes presentes en los monómeros que forman estos complejos y las de tipo inductivo se deben a la atracción entre dipolos permanentes y dipolos inducidos debido a la presencia de los dipolos permanentes. El caso límite se presenta para el denominado enlace de hidrógeno, el cual en origen es debido a la presencia de dipolos permanentes

en los monómeros pero cuya cuantía energética se aproxima a la de los denominados enlaces químicos.

Las fuerzas de tipo dispersivo son las más difíciles de describir desde el punto de vista teórico, desde el punto de vista físico estas fuerzas se describen por medio de un potencial. Por tanto, el primer paso para estudiar los complejos en los que predominan este tipo de fuerzas intermoleculares será la obtención del potencial intermolecular del complejo a estudiar. Este potencial puede ser empleado para la resolución de la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear, dándonos importante información acerca del complejo descrito por dicho potencial, la cual puede ser comparada directamente con la experimental.

Hasta hace poco era imposible calcular dicho potencial con lo cual se recurría a su simulación mediante ecuaciones matemáticas provistas de parámetros ajustables, que se modificaban para reproducir los datos experimentales. Hoy en día hay diversos métodos cuánticos que nos permiten realizar dicha tarea.

En esta tesis vamos a usar el método de los clústeres acoplados, simples y dobles, con una estimación perturbativa de las excitaciones triples CCSD(T)<sup>1</sup> y las bases de Dunning<sup>2-3</sup> aumentadas con una serie de funciones colocadas en el centro del enlace de van der Waals, para la obtención de la superficie de energía potencial de cada complejo de van der Waals a estudiar, la cual se empleará posteriormente para la evaluación del espectro rovibracional. El estudio se realizará fundamentalmente para los estados electrónicos fundamentales de dichos complejos aunque también se extenderá al primer estado excitado en el caso del paradifluorobenceno-argón.<sup>4</sup>

Los primeros complejos a estudiar están formados por tres átomos dispuestos en una molécula de halogenuro (HX) y un átomo de gas noble (He o Ne). Dichos complejos son el He-HF<sup>5</sup>, He-HCl<sup>6</sup>, HeHBr<sup>7</sup>, He-HI<sup>8</sup> y el Ne-HCl.<sup>9</sup>

Posteriormente estudiaremos un complejo formado por cinco átomos, el He-NH<sub>3</sub>.<sup>10</sup>

La siguiente serie será la compuesta por complejos formados debido a la interacción entre una molécula aromática y un átomo de gas noble. Estos complejos son el fluorobenceno-argón<sup>11</sup> y el p-difluorobenceno-argon.<sup>12</sup>

## **2. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS**

### **2.1 ANTECEDENTES METODOLÓGICOS**

Para la obtención de los espectros rovibracionales de complejos de van der Waals, debemos evaluar previamente una superficie de energía potencial intermolecular para el complejo objeto de estudio. Estas superficies de energía potencial intermolecular se pueden evaluar de muy diversas formas, desde el uso de funciones matemáticas que describan la topografía de dicha superficie, mediante el uso de parámetros ajustables, los cuales se varían para reproducir datos experimentales; a la utilización de diversos métodos de cálculo para la obtención de la energía de interacción intermolecular en cada región del espacio. Claro está que si queremos obtener el espectro rovibracional con una precisión adecuada, tenemos que emplear un método que nos permita obtener superficies de energía potencial muy precisas.

Los complejos de van der Waals están caracterizados por un enlace débil resultado de interacciones de tipo van der Waals. En los complejos que vamos a estudiar esta interacción es concretamente de tipo dispersivo, la cual está ligada a la formación de dipolos instantáneos en los monómeros que forman el complejo. Por tanto, en este tipo de interacción juega un papel primordial la energía de correlación electrónica; razón por la cual debemos elegir un método capaz de tener en cuenta dicha contribución energética. Los métodos que permiten calcular la correlación electrónica dinámica son los denominados métodos post-Hartree-Fock. Entre ellos se encuentran los métodos Møller-Plesset ( $MP_n$ ), de Clústeres Acoplados (CC) y Interacción de Configuraciones (CI). También introducen en cierta medida la correlación electrónica dinámica algunos de los métodos denominados genéricamente del Funcional densidad (DFT).

Los métodos de Interacción de Configuraciones presentan el problema de la pérdida de separabilidad al utilizar una función de Interacción de Configuraciones truncada, el cual se intenta corregir utilizando diversas aproximaciones, llegando incluso alguna aproximación a acercarse a la separabilidad de los métodos CC.<sup>13</sup> Los métodos DFT no son adecuados para la descripción de enlaces débiles como los generados por fuerzas de van der Waals.<sup>14,15</sup> La descripción de estas fuerzas fue mejorada por Ángyán *et al.*<sup>16</sup> por medio del funcional híbrido de rango separado (RSH) y de las correcciones de segundo

orden (tipo MP2), de largo alcance, de la correlación electrónica. Varias versiones modificadas de este modelo introducen una descripción imprecisa, comparada con la obtenida con el método CCSD(T), de las fuerzas de dispersión: vdW-DF (funcional de densidad de van der Waals),<sup>17</sup> DFT-SAPT (Teoría del funcional de densidad-Teoría Perturbacional adaptada en simetría)<sup>18</sup> y DF-DFT-SAPT (Teoría del funcional de densidad –Teoría Perturbacional intermolecular adaptada en simetría con ajuste de densidad).<sup>19</sup>

El método Møller-Plesset de segundo orden (MP2)<sup>20,21</sup> sobreestima la energía de interacción.<sup>22</sup> El método Møller-Plesset de tercer orden (MP3)<sup>20</sup> da resultados del orden de los del método de los Clústeres acoplados, simples y dobles (CCSD).<sup>23-24</sup> El método Møller-Plesset de cuarto orden (MP4)<sup>20</sup> corrige la energía hasta el mismo orden que la Teoría Perturbacional adaptada en simetría (SAPT)<sup>25,26,27</sup> y que el método CCSD(T),<sup>28</sup> siendo este último el más preciso de los tres.

Por tanto, el método que nos proporciona una descripción adecuada para las interacciones intermoleculares estudiadas en esta tesis es el método CCSD(T). Este método no nos da la energía de interacción directamente como los métodos perturbacionales, con lo cual tenemos que servirnos del método de la supermolécula para calcularlas. En él, la energía de interacción se obtiene como diferencia entre las energías de los monómeros y la del complejo, ver Ecuación (1) del Apartado 2. Ahora bien, si calculamos las energías de esta forma debemos tener en cuenta el error de superposición de la base el cual se evalúa de acuerdo al método de Boys y Bernardi.<sup>29</sup>

## **2.2 ANTECEDENTES DE LOS SISTEMAS OBJETO DE ESTUDIO.**

Los sistemas objeto de estudio han sido estudiados previamente por numerosos autores, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. En los complejos de tres átomos predominan los estudios teóricos debido a la gran dificultad de conseguir datos experimentales sobre complejos tan débilmente enlazados. Para los sistemas formados por monómeros con mayor número de átomos encontramos un considerable número de estudios experimentales con los que contrastar nuestros resultados. En este apartado se exponen brevemente los diferentes estudios previos realizados para cada complejo.

### **Complejos de tres átomos.**

Para todos los complejos de tres átomos se define un sistema de coordenadas  $(R, \theta)$ ; donde  $R$  representa la distancia entre el átomo de gas noble y el centro de masas de la molécula  $HX$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ), y  $\theta$  el ángulo que forma el vector de posición del átomo de gas noble respecto al centro de masas de la molécula  $HX$ , con la dirección del enlace  $HX$ . Definiendo  $\theta = 0$  para la disposición lineal  $(He, Ne)-HX$ .

El complejo de van der Waals **He-HF**<sup>5</sup> fue intensivamente estudiado en el pasado. En 1975 *Collins et al.*<sup>30-31</sup> consideraron la excitación rotacional del HF y DF por colisiones con átomos de He, obtuvieron las soluciones de las ecuaciones radiales acopladas de dispersión, usando un modelo de potencial anisotrópico no empírico (EP1), en el cual la parte angular se expande en series de polinomios Legendre. Los coeficientes radiales se determinan de forma perturbativa para los términos de largo alcance en  $R$ , integrando para todo el rango posible de  $R$  los coeficientes radiales de la expansión en serie de polinomios de Legendre de la densidad de carga más los coeficientes radiales de la expansión en serie de polinomios de Legendre de la interacción efectiva electrón-átomo para los términos de corto alcance en  $R$ . Las secciones eficaces de la excitación rotacional de cada transición son dadas en este trabajo.

Más tarde, *Rodwell et al.*<sup>32</sup>, usaron un híbrido del método Hartree Fock (SCF) y de dispersión decreciente (HFD) para obtener la superficie de energía potencial del complejo He-HF. Utilizaron dos variantes diferentes de dicho método híbrido, el

método HFD1, en el cual asumen que el parámetro  $\rho_\lambda$  de la función decreciente empleada es inversamente proporcional a la posición del mínimo de van der Waals  $R_m$  y el método híbrido HFD2 en el cual  $\rho_\lambda$  es un parámetro empírico. Se sirvieron de un conjunto de funciones base basado en las tabuladas por van Duijneveldt<sup>33</sup> para describir el sistema. Para el potencial de rotor rígido usaron una distancia fija para el HF de  $r_e=1.7328 a_0$  y  $r=1.4827, 1.6078, 1.7328, 1.9180, 2.1032 a_0$  para considerar la variación de la distancia HF. Los datos fueron ajustados con un desarrollo en serie de polinomios de Legendre para obtener el potencial.

En 1983, *Tennyson et al.*<sup>34</sup> usaron el método de combinación lineal de los productos de la función radial y angular del momento (LC-RAMP), el cual fue derivado de la aproximación acoplamiento cerrado en coordenadas centradas en el cuerpo, para obtener los niveles rovibracionales del He-HF. Estos niveles fueron calculados usando el potencial de *Rodwell et al.*<sup>32</sup> calculado con un híbrido del método Hartree-Fock (SCF) y del método Dispersión decreciente (HFD). En este trabajo dan la energía de los primeros cuatro niveles vibracionales de van der Waals (con  $J=0$ ) del He-HF, para el estado vibracional fundamental y para los dos primeros estados excitados del HF.

*Boughton et al.*<sup>35</sup> midieron las secciones eficaces diferenciales de dispersión del He-HF a dos energías distintas, usando el método estados acoplados (CS), la aproximación inmediata de orden infinito (IOS) y el método Potencial esférico de canal simple para predecir las secciones eficaces a partir de diferentes potenciales. Cuatro de estos potenciales son modificaciones del propuesto por *Rodwell et al.*<sup>32</sup> y otro es el potencial de *Barker* (BFW).<sup>36</sup>

En 1990 *Lovejoy et al.*<sup>37</sup> observaron el espectro de rotación-vibración perteneciente al infrarrojo cercano del complejo He-HF usando una expansión supersónica. La parte del espectro medida fue la correspondiente a las siguientes tres bandas pertenecientes a transiciones del infrarrojo  $\Sigma^e \leftarrow \Sigma_0$ ,  $\Pi^f \leftarrow \Sigma_0$  y  $\Pi^e \leftarrow \Sigma_0$ , donde  $\Sigma_0$  se refiere al estado vibracional fundamental y  $\Pi^f$ ,  $\Pi^e$ ,  $\Sigma^e$  a estados vibracionales excitados. Estos resultados fueron ajustados a un potencial empírico Leonard-Jones(m,6), obteniendo un valor para la energía de disociación electrónica,  $D_e$ , de  $25.03 \text{ cm}^{-1}$  para el estado fundamental y de  $22.07 \text{ cm}^{-1}$  para el estado excitado. Las distancias de equilibrio son  $3.1134 \text{ \AA}$  y  $3.1400 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estos autores obtuvieron los niveles rovibracionales tanto para el He-HF como para el He-DF y una energía de disociación para el estado fundamental de  $7.1 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$ .

En el año siguiente *Smith y Rabitz*<sup>38</sup> estudiaron el efecto de variaciones infinitesimales en la función potencial del rotor rígido para el He-HF en las secciones eficaces inelásticas, constantes de velocidad y en las poblaciones de nivel de energía rotacional. La superficie de energía potencial usada fue la representación analítica del rotor rígido de *Rodwell et al.*<sup>32</sup> propuesta por *Tennyson et al.*<sup>34</sup> Observaron que los observables eran sensibles a la variación de muchos de los términos de Legendre del potencial.

En 1993 *Slee et al.*<sup>39</sup> presentaron el método ecuación secular iterativa (ISE), el cual está basado en la aproximación ecuación secular-teoría perturbacional de Hutson y Le Roy.<sup>40</sup> Este método fue usado para obtener los niveles rovibracionales de los complejos He-HF, He-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y Ar-HCl. Las energías de los niveles obtenidas están próximas a las obtenidas por *Lovejoy et al.*<sup>37</sup> para el He-HF.

Un año más tarde *Moszynski et al.*<sup>41-42</sup> usando el método SAPT y los conjuntos de funciones base [5s3p2d/3s2p/5s3p2d] y [6s5p4d3f2g/5s4p3d2f/5s4p3d2f] (donde las entradas sucesivas se refieren al F, H y He, respectivamente) obtuvieron los niveles energéticos y el espectro rovibracional del estado fundamental  $\Sigma_0$  y de los estados excitados  $\Pi^f$ ,  $\Pi^e$  y  $\Sigma^e$  de los complejos He-HF y He-DF. Los cálculos fueron realizados para tres distancias intramoleculares del HF, 1.6078, 1.7328 y 1.9180  $a_0$ , para tener en cuenta el efecto de la variación de la distancia intramolecular. El mínimo global del complejo está en la configuración lineal He-HF, caracterizado por una distancia intermolecular de equilibrio  $R_e = 6.16 a_0$  y una energía  $D_e = -39.68 \text{ cm}^{-1}$ . También aparece un mínimo local para la geometría lineal He-FH, caracterizado por una  $R_e = 5.59 a_0$  y una  $D_e = -36.13 \text{ cm}^{-1}$ . Este potencial predice una energía de disociación de  $7.38 \text{ cm}^{-1}$ .

En 1996 *Moszynski et al.*<sup>43</sup> usando su potencial SAPT previo<sup>41</sup> con una ligera modificación en la parte anisotrópica, calcularon las secciones eficaces integrales y diferenciales para la dispersión elástica e inelástica en el complejo He-HF, usando la aproximación acoplamiento cerrado. Estos resultados los compararon con datos experimentales obteniendo secciones eficaces de dispersión muy exactas.

En el 2003 *Stoecklin et al.*<sup>44</sup> usando el método de Brueckner de los clústeres acoplados, con las excitaciones dobles y una estimación perturbativa de las triples (BCCD(T)), calcularon la superficie de energía potencial del complejo He-HF. El conjunto de funciones base usado fue el aug-cc-pVQZ para la descripción de los tres átomos, y un conjunto adicional de funciones midbond propuesto por Tao.<sup>45</sup> Realizaron

cálculos para 459 geometrías diferentes con tres distancias intramoleculares distintas 1.50, 1.7328 y 2.12  $a_0$  para tener en cuenta el efecto de la variación de la distancia HF. Estos puntos fueron ajustados con un procedimiento basado en el método de interpolación reproduciendo el espacio del núcleo Hilbert (RKHS). La superficie correspondiente presenta dos mínimos, el global tiene la configuración lineal He-HF, con el átomo de He a 5.95  $a_0$  del centro de masas del HF y tiene una energía de -43.70  $\text{cm}^{-1}$ . El mínimo local aparece en la geometría He-FH a 5.65  $a_0$  y tiene una energía de -25.88  $\text{cm}^{-1}$ . Esta superficie presenta un punto de silla a  $R=6.10 a_0$  y  $\theta=95.0^\circ$ , con una energía de -16.7532  $\text{cm}^{-1}$ .

Esta superficie fue usada para determinar el decaimiento del HF( $v=1, J=0,1$ ) en colisiones ultrafrías con átomos de He usando la aproximación acoplamiento cerrado.

Recientemente *Reese et al.*<sup>46</sup> usaron su superficie potencial previa<sup>44</sup> para calcular las secciones eficaces en las colisiones del HF con átomos de He usando la aproximación acoplamiento cerrado.

El complejo de van der Waals **He-HCl**<sup>6</sup> fue investigado a través de experimentos basados en la dispersión y colisión, dentro de éstos *Green et al.*<sup>47</sup>, llevaron a cabo cálculos de dispersión usando el modelo de gas de electrones de Gordon-Kim, junto con un potencial anisotrópico para obtener la energía de interacción. Según estos autores, el mínimo global se encuentra para una configuración lineal He-ClH, caracterizado por una distancia entre el He y el centro de masas de la molécula de HCl de 3.307 $\text{Å}$  y una energía de -47.60  $\text{cm}^{-1}$ .

*Collins et al.*<sup>30-31</sup> consideraron la excitación rotacional del HCl y del DCl por colisiones con átomos de He, obteniendo las soluciones de las ecuaciones radiales acopladas usando un modelo de potencial anisotrópico no empírico (EP1), en el cual la parte angular se expande en series de polinomios Legendre. Los coeficientes radiales se determinan de forma perturbativa para los términos de largo alcance en R, integrando para todo el rango de R los coeficientes radiales de la expansión en serie de polinomios de Legendre de la densidad de carga más los coeficientes radiales de la expansión en serie de polinomios de Legendre de la interacción efectiva electrón-átomo para los términos de corto alcance en R.

*Held et al.*<sup>48</sup> también realizaron experimentos de dispersión, ajustando posteriormente los resultados a un potencial isotrópico.

En 1990 *Lovejoy et al.*<sup>37</sup> observaron el espectro rovibracional perteneciente al infrarrojo próximo del complejo He-HCl, usando una expansión supersónica. Midieron el espectro correspondiente a las transiciones del infrarrojo pertenecientes a la banda  $\Pi^f \leftarrow \Sigma_0$ , donde  $\Sigma_0$  se refiere al estado fundamental del HCl y  $\Pi^f$  al primer estado excitado. Estos resultados fueron ajustados a un potencial empírico Leonnard-Jones(m,6) obteniendo una energía de disociación electrónica  $D_e$  de  $25.0 \text{ cm}^{-1}$  para el estado fundamental y  $23.2 \text{ cm}^{-1}$  para el primer estado excitad

o. Las distancias de equilibrio son  $3.450 \text{ \AA}$  y  $3.445 \text{ \AA}$ , respectivamente. Estos autores dan los niveles rovibracionales para el complejo según esté formado por  $^{35}\text{Cl}$  o  $^{37}\text{Cl}$ , obteniendo una energía de disociación para el estado fundamental de  $10.1 \pm 1.2 \text{ cm}^{-1}$ .

En 1992 *Willey et al.*<sup>49</sup> usaron una célula de colisión enfriada para observar las transiciones del DCl y, usando una modificación del potencial de *Collins y Lane*<sup>30-31</sup> (EP2), calcularon las secciones eficaces del He-DCl. Este potencial está caracterizado por una  $De = 32.7 \text{ cm}^{-1}$  a una  $R_e = 3.46 \text{ \AA}$  para la configuración He-ClH y un mínimo secundario con una  $De = 28.3 \text{ cm}^{-1}$  a una  $R_e = 3.85 \text{ \AA}$  para la configuración lineal He-HCl.

En 2002 *Zhang et al.*<sup>50</sup> realizaron cálculos Hartree-Fock (HF), MP2, CCSD y CCSD(T), usando el conjunto de funciones base aumentado de correlación consistente, polarizado de valencia cuádruple Zeta (aug-cc-pVQZ) para obtener las energías de interacción. A partir de esas energías, los autores concluyen que el mínimo global se presenta para la configuración lineal He-HCl, con el átomo de He a una distancia de  $3.83 \text{ \AA}$  respecto al centro de masas del HCl y con una energía de  $-30.1 \text{ cm}^{-1}$ . El mínimo local aparece para la configuración lineal He-ClH, con una  $R_e = 3.38 \text{ \AA}$  y una energía de  $-29.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Recientemente *Murdachaew et al.*<sup>51</sup> usando SAPT y el conjunto de funciones base [8s5p3d2f1g/7s3p2d1f/3s2p1d/3s2p1d] (donde las entradas sucesivas se refieren al Cl, He, H y funciones midbond, respectivamente) obtuvieron los niveles energéticos y el espectro rovibracional para los estados fundamental  $\Sigma_0$  y excitado  $\Pi^f$ . El mínimo global está en la configuración lineal He-ClH, caracterizado por una  $R_e = 3.35 \text{ \AA}$  y una  $D_e = -32.8 \text{ cm}^{-1}$ . Un mínimo local aparece para la conformación He-HCl, caracterizado por una  $R_e = 3.85 \text{ \AA}$  y una  $D_e = -30.8 \text{ cm}^{-1}$ . Para realizar los cálculos estos autores usaron el valor esperado para la distancia internuclear  $r$  en el estado fundamental del HCl aislado,  $1.2904 \text{ \AA}$ .<sup>52</sup> También usaron el método CCSD(T) con la base aug-cc-pVQZ

extendida con un conjunto de funciones,  $3s2p1d$ , colocadas en el centro del enlace de van der Waals, obteniendo una energía de  $-32.1 \text{ cm}^{-1}$  para el mínimo global y de  $-30.8 \text{ cm}^{-1}$  para el mínimo local y distancias de equilibrio entre el átomo de He y el centro de masas de la molécula de HCl de  $3.38 \text{ \AA}$  y  $3.83 \text{ \AA}$ , respectivamente. Esta superficie de energía potencial predice una energía de disociación de  $7.74 \text{ cm}^{-1}$ , la cual los autores concluyen que es más realista que la dada por los autores de la Ref. 37. El análisis de la función de onda rovibracional del estado fundamental muestra que la configuración He-HCl está favorecida sobre He-ClH, invirtiendo el orden de los mínimos dado por su energía de disociación electrónica *De*.

El complejo de van der Waals **He-HBr**<sup>7</sup> solo fue estudiado por *Vasan et al.*<sup>53</sup> en 1982, usando la Teoría Perturbacional Adiabática para obtener la matriz completa de dispersión.

Para el complejos **He-HI**<sup>8</sup> no hay estudios previos.

El complejo **Ne-HCl**<sup>9</sup> fue estudiado previamente por varios autores; dentro de éstos, *Barton et al.*<sup>54</sup> obtuvieron el espectro de microondas y radiofrecuencias de los complejos Ne-D<sup>35</sup>Cl y Ne-D<sup>37</sup>Cl usando una técnica de resonancia electrónica de haz molecular. Sólo observaron transiciones dentro del estado vibracional fundamental. Los resultados muestran que el complejo es lineal, con una configuración Ne-DCl.

Estos resultados fueron utilizados por Huston y Howard<sup>55</sup> para obtener la superficie de energía potencial del complejo, ajustando las secciones eficaces de las líneas rotacionales y el espectro molecular. La superficie tiene un mínimo absoluto para la configuración lineal Ne-HCl y un mínimo secundario para una configuración lineal Ne-ClH. La presencia de este mínimo es explicada en términos de densidad de carga, el átomo de gas noble está más próximo al Cl en la configuración lineal Ne-ClH que en la configuración en forma de T. Los autores consideran que este potencial es realista en las regiones del mínimo absoluto y en la pared repulsiva. Los mínimos están caracterizados por una energía de  $56.0$  y  $40.6 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

En 1988 *Lovejoy y Nesbitt*<sup>56</sup> obtuvieron el espectro del infrarrojo próximo del Ne-HCl. Observaron la banda fundamental correspondiente al movimiento de tensión del enlace y tres bandas más de combinación, también determinaron las constantes rotacionales y las frecuencias vibracionales. Debido a la casi libre rotación interna de la

molécula de HCl, la banda fundamental es débil mientras las de combinación son de intensidad fuerte. En el caso de los tres modos de van der Waals más bajos, las frecuencias son comparadas a las obtenidas por Huston y Howard.<sup>55</sup> La discrepancia mayor se da para el modo de flexión  $\Pi$  ( $1.2 \text{ cm}^{-1}$ ).

Los resultados de *Lovejoy y Nesbitt*<sup>56</sup> junto con los de *Schuder et al.*<sup>57</sup> fueron usados por *Hutson*<sup>58</sup> para obtener la superficie de energía potencial para el Ne-HCl en su primer estado vibracional excitado ( $v=1$ , donde  $v$  es el número cuántico vibracional para el HCl). La geometría de equilibrio presenta una configuración lineal Ne-HCl con una energía de disociación electrónica de  $64 \text{ cm}^{-1}$  y aparece un mínimo secundario para la geometría lineal Ne-ClH con una energía de disociación electrónica de  $57 \text{ cm}^{-1}$ . Este nuevo potencial fue comparado con el del estado vibracional fundamental ( $v=0$ )<sup>55</sup>, siendo menos anisotrópico el primero, también fue usado para calcular estados ligados adicionales no observados. Concluyeron que son necesarios los resultados en la zona del infrarrojo lejano del espectro del Ne-HCl para determinar mejor el potencial para el complejo.

Los resultados teóricos para este complejo no están en buena concordancia con los datos experimentales, invirtiendo incluso la estabilidad relativa de los mínimos lineales. La primera superficie de energía potencial teórica fue evaluada por *Dudley et al.*<sup>59</sup> a partir de las energías de interacción obtenidas con el método CCSD(T) y la base cc-pVTZ. Obtuvieron dos mínimos, un mínimo global, con una energía de disociación electrónica de  $61.94 \text{ cm}^{-1}$  y una configuración lineal Ne-HCl, separado de otro secundario, con una configuración lineal Ne-ClH, por  $109 \text{ cm}^{-1}$  a lo largo de la coordenada angular. Los niveles vibracionales están lejos de los determinados experimentalmente y los autores concluyen que se necesitan superficies de energía potencial más precisas.

Más recientemente, una superficie de energía potencial para este complejo fue evaluada por *Jiang et al.*<sup>60</sup> usando el método CCSD(T) y el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ, extendido con una serie de funciones 3s3p2d colocadas en el centro del enlace de van der Waals. Los autores encontraron dos mínimos correspondientes a las geometrías lineales Ne-HCl y Ne-ClH, siendo más estable la última. Estos resultados contradicen estudios previos y son bastante importantes considerando que el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ extendido con una serie de funciones colocadas en el centro del enlace intermolecular mostró ser en muchos casos suficiente para el estudio de complejos de van der Waals. Los autores obtuvieron también el espectro

rovibracional y lo compararon con los resultados experimentales. Cuando comparan frecuencias vibracionales del estado HCl ( $v = 1$ ) las diferencias son del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Para las transiciones rotacionales las discrepancias son mayores de 2.7%.

El complejo **He-NH<sub>3</sub>**<sup>10</sup> ha sido estudiado por varios autores; en 1980 Green<sup>61</sup> calculó las secciones eficaces de colisión del He-NH<sub>3</sub> usando aproximaciones dinámicas. Los potenciales usados en estos cálculos fueron obtenidos por medio de tres métodos diferentes: usando el modelo de Gordon-Kim del gas de electrones (EG), por medio de cálculos Hartree-Fock y por medio de cálculos Hartree-Fock aumentados semiempíricamente con términos de dispersión e inducción de largo alcance. Concluyeron que el modelo EG ofrece una aproximación pobre para este sistema. El método Hartree-Fock da sólo las interacciones repulsivas de corto alcance, con lo cual es necesario añadir términos de largo alcance de dispersión e inducción. Usaron dos valores diferentes para el parámetro del término de largo alcance, lo cual conduce a dos valores diferentes para la posición del mínimo respecto del centro de masas del amoníaco (7.15 y 6.75 bohrs) y a dos valores distintos para la energía de disociación electrónica del He-NH<sub>3</sub> (48 y  $80 \text{ cm}^{-1}$ ). Estos valores son similares a los obtenidos usando un potencial semiempírico Lennard-Jones(12,6) para el ajuste de las secciones eficaces diferenciales calculadas experimentalmente (6.55 bohrs y  $64 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>62</sup>

En 1986 Meyer *et al.*<sup>63</sup> obtuvieron la superficie de energía potencial del complejo He-NH<sub>3</sub> combinando el método de campo autoconsistente (SCF) con coeficientes de dispersión decrecientes de largo alcance. Los dos parámetros incluidos en la función decreciente fueron ajustados comparando los resultados espectroscópicos y secciones eficaces diferenciales medidas y calculadas. En este trabajo se muestran varias representaciones de esta superficie para distintos ángulos y distancias intermoleculares.

En 1998 Behrens *et al.*<sup>64</sup> estudiaron el amoníaco formando parte de clústeres de He usando la técnica de espectroscopía infrarroja de decaimiento de haz molecular. Obtuvieron las constantes moleculares del amoníaco en helio a partir del espectro medido. Un desplazamiento de  $17.4 \text{ cm}^{-1}$  al azul fue observado para la transición vibracional del amoníaco en helio. Concluyeron que este inusual desplazamiento indicaba que la interacción del amoníaco con helio debía ser más repulsiva en el estado vibracional excitado que en el fundamental.

Posteriormente Li *et al.*<sup>65</sup> determinaron la superficie de energía potencial para el He-NH<sub>3</sub> usando el método MP4 y una base compuesta por un conjunto [7s5p] de funciones

para describir el átomo de nitrógeno y un conjunto [5s] de funciones para describir los átomos de He e H. Extendieron la base con un conjunto 3s3p2d de funciones localizadas en el medio del enlace de van der Waals. El mínimo global fue localizado por interpolación y está definido por los valores de las coordenadas  $R = 3.26 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 89^\circ$  y  $\Phi = 60^\circ$  (donde  $R$  es el módulo del vector  $\vec{R}$ , definido desde el centro de masas del amoníaco al átomo de He,  $\theta$  es el ángulo entre el vector  $\vec{R}$  y el eje de simetría  $C_3$  del amoníaco, con  $\theta = 0^\circ$  a lo largo del eje  $C_3$ , y  $\Phi$  es el ángulo de rotación entorno al eje de simetría  $C_3$  del amoníaco del plano que contiene a los átomos de He, N y un H, definiendo como  $\Phi = 0^\circ$  la configuración con estos átomos y el eje  $C_3$  coplanares. La energía de disociación electrónica es  $D_e = 32.96 \text{ cm}^{-1}$ . También obtuvieron las barreras energéticas para el movimiento del átomo de helio entorno a la molécula de amoníaco.

En 2001 Hodges *et al.*<sup>66</sup> obtuvieron una superficie de energía potencial para el He-NH<sub>3</sub> usando el método MP2 y la base aug-cc-pVTZ. El mínimo global está caracterizado por una energía de  $-35.07 \text{ cm}^{-1}$  y por una posición del átomo de He en ecuatorial (equidistante de los dos hidrógenos más próximos), formando un ángulo de  $89.9^\circ$  entre el vector de posición del átomo de He (con origen en el átomo de N) y el eje de simetría  $C_3$ , a  $3.22 \text{ \AA}$ . Estos resultados fueron comparados con los de la Ref. 65, obteniendo diferencias considerables. Concluyeron que es necesaria una superficie más precisa para interpretar el comportamiento del amoníaco en clústeres de helio.

Recientemente Machin *et al.*<sup>67</sup> usando el potencial de Hodges *et al.*<sup>66</sup> y la aproximación acoplamiento cerrado calcularon las secciones eficaces para la excitación rotacional del amoníaco por medio de colisiones con átomos de helio. Concluyendo que estos resultados son más realistas que los obtenidos con otros potenciales y que difieren de los experimentales debido a la no consideración del movimiento de inversión.

### Complejos con un monómero aromático.

El complejo de van der Waals **fluorobenceno-argón**<sup>11</sup> ha sido investigado tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Dentro de los estudios teóricos, en 1993, *Hobza et al.*<sup>68</sup> evaluaron las geometrías, energías de interacción intermolecular de equilibrio y los modos vibracionales de tensión del benceno-argón, fluorobenceno-argón y p-difluorobenceno-argón, usando el método MP2 y los conjuntos de funciones base 6-31+G\* y [7s4p2d] para describir el sistema aromático y el átomo de argón, respectivamente. Para el fluorobenceno-argón obtuvieron una energía de  $-343 \text{ cm}^{-1}$ , con el átomo de argón situado a  $3.6 \text{ \AA}$  sobre el anillo del fluorobenceno y separado de la vertical del centro de masas entre  $0.33$  y  $0.43 \text{ \AA}$  en la dirección opuesta a la del átomo de flúor. La presencia del átomo de flúor no altera las características (estabilidad y distancia intermolecular) del complejo. Los autores concluyeron que la estabilidad del complejo era debida a la cesión de carga desde el sistema  $\pi$  al átomo de argón. En 1995 *Kraka et al.*<sup>69</sup> observaron que esta cesión de carga no era real y que se debía al error de superposición de base (BSSE).

En el 2001, *Tarakeshwar et al.*<sup>70</sup> investigaron el benceno-argón, fluorobenceno-argón y p-difluorobenceno-argón, usando el método MP2 y las bases 6-31+G(d), cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ y [7s4p2d1f/4s3p1d/3s1p] y corrigiendo el error de superposición de base. Para el complejo fluorobenceno-argón y la última base obtuvieron una energía de interacción en el mínimo de  $409 \text{ cm}^{-1}$ , con el átomo de argón situado a  $3.588 \text{ \AA}$  sobre el anillo. Estos valores son bastantes próximos a los obtenidos para los otros dos complejos ( $408 \text{ cm}^{-1}$  para el benceno-argón con el átomo de Ar a  $3.592 \text{ \AA}$  del anillo de benceno y  $408 \text{ cm}^{-1}$  para el p-difluorobenceno-argón con el átomo de Ar a  $3.578 \text{ \AA}$  del anillo). Después de considerar las correcciones vibracionales obtenidas de las frecuencias MP2/aug-cc-pVDZ, la energía de disociación toma un valor de  $351 \text{ cm}^{-1}$ , la cual se aproxima a la experimental,  $344 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>71</sup>

Dentro de los estudios experimentales estructurales para el fluorobenceno-argón, la espectroscopia de microondas con transformada de Fourier fue usada para obtener las transiciones rotacionales de dicho complejo y de las especies deuteradas. El átomo de argón está localizado a una distancia de  $3.572 \text{ \AA}$  sobre el plano del anillo y desplazado  $0.297 \text{ \AA}$  con respecto al centro de masas del anillo en la dirección opuesta al átomo de flúor (ver ref. 72 y referencias citadas en ella).

Las energías de las transiciones correspondientes a las vibraciones de van der Waals del complejo fluorobenceno-argón fueron medidas y calculadas por varios autores. Dentro de estos estudios, *Bieske et al.*<sup>73</sup> usaron la técnica espectroscópica monocromática de resonancia multifotónica de ionización junto con espectroscopia de masas con tiempo de vuelo para estudiar el acoplamiento entre los modos de van der Waals de tensión y flexión en el estado electrónico excitado  $S_1$ .

Recientemente, *Maxton et al.*<sup>74</sup> estudiaron las vibraciones intermoleculares del estado electrónico fundamental en los espectros vibracionales IR y Raman. El espectro de masas selectivo ILSRS del fluorobenceno-argón muestra dos bandas anisotrópicas prominentes a 22.5 y 33.5  $\text{cm}^{-1}$ .

El estado fundamental del **p-difluorobenceno-argón**<sup>12</sup> también fue estudiado por *Tarakeshwar et al.*<sup>75</sup> usando el método MP2 y el conjunto de funciones base [7s4p2d1f/4s3p1d/3s1p]. Obtuvieron una energía de disociación electrónica ( $D_e$ ) de 408  $\text{cm}^{-1}$  ( $D_0 = 364 \text{ cm}^{-1}$ ) y una posición para el átomo de argón sobre el eje  $C_2$  perpendicular al anillo, a una distancia de 3.578 Å del plano del p-difluorobenceno.

Recientemente, *Moulds et al.*<sup>76</sup> usaron el método MP2 y el conjunto de funciones base aug-cc-pVDZ para el estudio de este complejo en su estado fundamental. Realizaron una optimización geométrica no restringida para todos los puntos estacionarios y obtuvieron una energía de enlace de 377  $\text{cm}^{-1}$  y una distancia internuclear de equilibrio de 3.366 Å. El método MP2 sobreestimaba las barreras energéticas y esto fue corregido por comparación con resultados CCSD(T) disponibles para el benceno-argón.<sup>77,78,79</sup> La barrera energética para el movimiento del átomo de argón alrededor del anillo estimaron que es  $\leq 204 \text{ cm}^{-1}$  en el estado  $S_0$  y  $\leq 225 \text{ cm}^{-1}$  en el estado excitado  $S_1$ . Los autores interpretaron la fluorescencia anómala observada desde el nivel 240  $\text{cm}^{-1}$  (Ref. 80) como debida a un estado en el que el átomo de argón rotase entorno a la molécula de p-difluorobenceno. Para comprobar esto e interpretar correctamente los resultados, concluyeron que es necesaria una evaluación CCSD(T) de la superficie del estado  $S_1$ .

*Doyle et al.*<sup>81</sup> obtuvieron la curva de potencial para el movimiento del átomo de Ar sobre el eje  $C_2$  perpendicular al p-difluorobenceno en su primer estado excitado, con el método CASPT2 y el conjunto de funciones base aug-cc-pVDZ. Una distancia de equilibrio de  $R_e = 3.52 \text{ Å}$  y una energía de enlace de  $D_e = 373 \text{ cm}^{-1}$  fueron obtenidas.

Previamente hicieron una optimización geométrica del p-difluorobenceno en su estado excitado  $S_1$ .

El estudio teórico más reciente para el estado fundamental fue llevado a cabo usando el método MP2 y los conjuntos de funciones base aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ(-d,-2p).<sup>82</sup> El segundo conjunto de funciones base es derivado del conjunto estándar de funciones base aug-cc-pVDZ, eliminando de éste algunas de las funciones de tipo  $d$  para los átomos pesados y de tipo  $p$  para los hidrógenos. La geometría del p-difluorobenceno fue determinada por medio de la evaluación de su estructura usando el método MP2 y el conjunto de funciones base cc-pVTZ. Las energías obtenidas usando los conjuntos de funciones base aug-cc-pVDZ y aug-cc-pVDZ(-d,-2p), fueron ajustadas a funciones analíticas. Estas superficies fueron corregidas usando dos funciones de corrección: una para corregir la parte anisotrópica y otra para corregir la región del mínimo global. Estas funciones de corrección fueron optimizadas usando resultados CCSD(T) disponibles.<sup>78</sup> Las superficies evaluadas con los conjuntos de funciones base aug-cc-pVDZ (aug-cc-pVDZ(-d,-2p)) presentan un mínimo global con el átomo de argón a una distancia de 3.5209 (3.5264) Å del centro de masas del p-difluorobenceno y una energía de enlace de 402 (404)  $\text{cm}^{-1}$ .

Dentro de los estudios experimentales llevados a cabo para el p-difluorobenceno-argón, *Parmenter et al.*<sup>83,84</sup> obtuvieron el espectro dispersivo de fluorescencia para este complejo. En un estudio más reciente *Parmenter et al.*<sup>80</sup> fueron capaces de obtener el espectro de excitación-fluorescencia y de identificar la banda de absorción  $S_1 \leftarrow S_0$ . El contorno de la banda de rotación es consistente con una posición del átomo de argón sobre el eje que pasa a través del centro de masas del p-difluorobenceno y es perpendicular a éste, a  $3.5 \pm 0.5$  Å del plano molecular en el estado  $S_0$  y con una pequeña contracción de  $0.1 \pm 0.04$  Å en el estado excitado  $S_1$ . La energía de disociación para el estado  $S_1$ ,  $D_0'$  es estimada entre 190 y 242  $\text{cm}^{-1}$  con  $D_0' - D_0'' = 30 \text{ cm}^{-1}$ . El valor de la frecuencia para el modo de tensión fundamental es estimado en  $41 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  para el estado excitado  $S_1$  y en  $42 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  para el estado fundamental.

Rice *et al.*<sup>85</sup> usando ionización multifotónica de dos colores con resolución temporal midieron las velocidades de predisociación vibracional para doce niveles del estado  $S_1$  del p-difluorobenceno-argón. Estos autores también obtuvieron el espectro de excitación.

En 1994 Sußmann *et al.*<sup>86</sup> analizaron el espectro ultravioleta, con resolución rotacional, de dos transiciones vibracionales de van der Waals y la banda  $0_0^0$  ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) del p-difluorobenceno-argón. La transición a  $42 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la banda fundamental de tensión y la de  $34 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a la transición activa de Herzberg-Teller  $b_{y_0}^1$ .

*Neusser et al.*<sup>87</sup> obtuvieron el espectro rovibracional del complejo y asignaron la banda de van der Waals vibracional por encima de los  $125 \text{ cm}^{-1}$ . En estudios previos<sup>88</sup> obtuvieron una distancia para el enlace de van der Waals de  $3.55(2) \text{ \AA}$  en el estado fundamental y de  $3.49(2) \text{ \AA}$  para el estado excitado  $S_1$ ; con el átomo de Ar localizado sobre el eje  $C_2$  perpendicular al plano de p-difluorobenceno-argón.

*Lembach et al.*<sup>89</sup> usaron espectroscopía de umbral de ionización con análisis de masas (MAPI) para estudiar la predisociación inducida vibracionalmente del p-difluorobenceno-argón en su estado excitado  $S_1$ . Básicamente, confirmaron los resultados obtenidos por Parmenter *et al.*<sup>80</sup> pero obtuvieron unos límites para la energía de disociación electrónica más altos que los obtenidos por estos autores. Estos límites para  $D_e$  en el estado  $S_1$  son  $280$  y  $410 \text{ cm}^{-1}$ .

En un estudio posterior, *Riehn et al.*<sup>90</sup> obtuvieron el espectro rotacional del p-difluorobenceno-argón en su primer estado excitado  $S_1$  usando fluorescencia de decaimiento con resolución temporal (TRFD). Una distancia de  $3.49 \text{ \AA}$  fue obtenida para el enlace de van der Waals con el átomo de Ar localizado en el eje  $C_2$  perpendicular al anillo. También obtuvieron las constantes rotacionales  $(A + B) = 2.2346 \pm 0.002 \text{ GHz}$ .

*Bellm et al.*<sup>91</sup> estudiaron el complejo p-difluorobenceno-argón por medio de la técnica “Velocity Map Imaging” y determinaron que la energía de disociación debía tener un valor de  $D_0 = 337 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  para el estado fundamental y de  $D_0 = 367 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  para el estado excitado  $S_1$ . Las energías de disociación determinadas son inconsistentes con el espectro dispersivo de fluorescencia del complejo.<sup>80</sup> Concluyeron que la discrepancia de sus resultados con los de fluorescencia dispersiva se solucionaba considerando transiciones del complejo de van der Waals desplazadas de tal forma que aparecen en las longitudes de onda del p-difluorobenceno. En 2003 *Bellm et al.*<sup>92</sup> estudiaron la dinámica de disociación del p-difluorobenceno-argón en su estado  $S_1$ .

*Weichert et al.*<sup>93</sup> usaron la espectroscopia rotacional con resolución temporal para obtener el espectro rovibracional del complejo. La distancia de equilibrio obtenida es de

$3.543 \pm 0.017 \text{ \AA}$  en el estado fundamental, con un cambio de  $-0.057 \pm 0.009 \text{ \AA}$  en el estado excitado  $S_1$ . Estos autores también calcularon las constantes rotacionales.

Sampson *et al.*<sup>94</sup> usaron la técnica espectroscópica de ionización aumentada por resonancia multifotónica con resolución de masas y velocidad (VMR-REMPI), detectando una banda a  $2038 \text{ cm}^{-1}$  respecto de la posición de la banda fundamental  $0_0^0$  ( $36838 \text{ cm}^{-1}$ ), la cual fue asignada a la transición  $3_0^1 5_0^1$  del p-difluorobenceno-argón.

Recientemente, Bellm *et al.*<sup>95</sup> han usado la técnica “Velocity Map Imaging” para determinar la distribución de la energía traslacional involucrada en la disociación del complejo desde siete niveles vibracionales correspondientes al primer estado excitado  $S_1$ .

### **3. METODOLOGÍA.**

En este apartado se exponen los distintos métodos empleados para la obtención de la superficie de energía potencial y espectro rovibracional de los distintos complejos estudiados. En el Apartado 3.1 se describe el fundamento teórico de los métodos usados para el cálculo de las energías de interacción, así como el procedimiento seguido para la selección del conjunto de funciones base a utilizar. En el Apartado 3.2 se describen las funciones matemáticas usadas para el ajuste de las energías de interacción y por último, en el Apartado 3.3 se exponen los fundamentos teóricos de los distintos procedimientos utilizados para la evaluación del espectro rovibracional de los distintos complejos.

#### **3.1 METODOLOGÍA ‘*ab initio*’.**

En el Apartado 3.1.1 se describe el procedimiento utilizado para la evaluación de la energía de interacción; en el 3.1.2 los fundamentos del método CCSD(T); en el 3.1.3 la evaluación de la energía de interacción en estados excitados y en el 3.1.4 el método a seguir para llevar a cabo la selección de la base.

##### **3.1.1 Cálculo de la energía de interacción.**

La energía de interacción intermolecular es una medida de la magnitud de las fuerzas intermoleculares, estas fuerzas son las responsables de las propiedades de las moléculas en fase condensada.

Los métodos de cálculo mecano-cuánticos nos permiten evaluar la energía de interacción directamente (métodos perturbacionales) o como diferencia entre la energía total del complejo AB ( $E_{AB}$ ) y las energías de las moléculas, A ( $E_A$ ) y B ( $E_B$ ), que lo forman (método de la supermolécula).

$$E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (1)$$

Ahora bien, al utilizar conjuntos de funciones base finitos en los cálculos, estamos introduciendo un error sistemático. Para calcular la energía del complejo se utiliza una

base que incluye las funciones necesarias para calcular la energía de los fragmentos. En el cálculo de esta energía, la descripción del fragmento A es mejorada por la utilización de las funciones que describen al fragmento B y viceversa. Por tanto si en el cálculo de la energía de cada fragmento por separado sólo se utilizan las funciones que describen a cada fragmento, aparece un error a la hora de calcular la energía de interacción. Este error se conoce como *error de superposición de base* (BSSE). Para corregir esta situación, se utiliza la denominada corrección Counterpoise<sup>29</sup> que consiste en calcular la energía de cada fragmento utilizando el mismo conjunto de funciones base que en el cálculo de la energía del complejo.

$$\Delta E_{AB}^{CP} = E_{AB} - E_A^{CP} - E_B^{CP} \quad (2)$$

Donde  $E_A^{CP}, E_B^{CP}$  son las energías calculadas teniendo en cuenta la corrección counterpoise para los fragmentos A y B, respectivamente;  $E_{AB}$  la energía de complejo y  $\Delta E_{AB}^{CP}$  la energía de interacción resultante considerando la corrección counterpoise.

La corrección counterpoise de la energía de interacción será:

$$\Delta E_{corr}^{CP} = \Delta E_{AB}^{CP} - \Delta E_{AB} \quad (3)$$

Donde  $\Delta E_{AB}$  es la energía de interacción calculada sin utilizar la corrección counterpoise.<sup>96</sup>

### 3.1.2 Método CCSD(T).

El método que vamos a usar para evaluar las energías de interacción va a ser el método CCSD(T) por las razones que hemos expuesto en el Apartado 1. Al contrario que los métodos CI, el método CC está basado en una parametrización no lineal de la función de onda, lo cual conlleva una correcta separabilidad de los fragmentos.

En el método CC la función de onda del sistema se expresa de la forma:

$$|CC\rangle = \exp(\hat{T})|\Psi_0\rangle \quad (4)$$

donde  $|\Psi_0\rangle$  es la función de onda de Hartree-Fock y  $\hat{T}$  es el operador de CC definido por:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (5)$$

donde  $N$  es el número de electrones del sistema y  $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$ , son los operadores que generan excitaciones simples, dobles, triples, ..., de la función de referencia  $|\Psi_0\rangle$ .

Es decir:

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_{i,a} t_i^a \Psi_i^a \quad (6)$$

$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \frac{1}{4} \sum_{a,b,i,j} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \quad (7)$$

·  
·  
·

El operador  $\hat{T}_1$  genera monoexcitaciones a base de reemplazar un espín-orbital ocupado  $i$  en la función de referencia por un espín-orbital virtual  $a$ , mientras que  $\hat{T}_2$  genera los determinantes de las biexcitaciones  $\Psi_{ij}^{ab}$ , en los que los espín orbitales ocupados  $i$  y  $j$  son reemplazados por los espín orbitales virtuales  $a$  y  $b$ ,  $t_i^a$  y  $t_{ij}^{ab}$  son las amplitudes CC.

Si  $\hat{T}$  incluyera todos los operadores hasta  $\hat{T}_N$ , se generarían todos los posibles determinantes excitados y la función de onda obtenida equivaldría a la función de onda completa de interacción de configuraciones (*FCI*). Pero estos cálculos con la función completa son inviables y sólo se pueden realizar en moléculas pequeñas. Habitualmente los cálculos *Coupled-Cluster* se realizan incluyendo únicamente  $\hat{T}_1$  y  $\hat{T}_2$ , con lo que se obtiene la función aproximada *CCSD*. Si sólo se consideran las excitaciones dobles tendríamos el método *CCD*.

Si se utiliza el desarrollo de Taylor de la exponencial  $e^{\hat{T}}$ .

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{1}{2}\hat{T}^2 + \dots \quad (8)$$

La función *CCSD* nos quedaría entonces de la siguiente forma:

$$\Psi_{CCSD} = (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots)\Psi_0 \quad (9)$$

Los operadores  $\hat{T}_2$  y  $\hat{T}_1^2$  corresponden a excitaciones dobles. Las excitaciones que se generan mediante un solo operador, por ejemplo  $\hat{T}_2\Psi_0$ , se denominan conectadas, mientras que las que proceden del producto de dos operadores como  $\hat{T}_1^2\Psi_0$ , se denominan desconectadas. En esta expresión también se incluyen excitaciones triples

como  $\hat{T}_1\hat{T}_2\Psi_0$  y cuádruples como  $\hat{T}_2^2\Psi_0$ . Con esta función la ecuación de Schrödinger electrónica queda:

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi_{CCSD} &= \hat{H}(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots)\Psi_0 = \\ E_{CCSD} &(1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots)\Psi_0\end{aligned}\quad (10)$$

Donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano electrónico del sistema.

Si se multiplica por la izquierda por  $\Psi_0^*$  y se integra a todo el espacio electrónico, teniendo en cuenta la ortogonalidad de las funciones y que las integrales del Hamiltoniano entre determinantes que difieren en más de dos espín orbitales son cero, se llega a la Ecuación (11).

$$\begin{aligned}\left\langle \Psi_0 \left| \hat{H} \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots \right) \Psi_0 \right. \right\rangle &= \\ E_{CCSD} \left\langle \Psi_0 \left| \left( 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots \right) \Psi_0 \right. \right\rangle &= E_{CCSD}\end{aligned}\quad (11)$$

La energía CCSD resulta

$$E_{CCSD} = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1 \Psi_0 \rangle + \langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1^2 \Psi_0 \rangle \quad (12)$$

Si se utilizan los orbitales moleculares canónicos, las integrales  $\langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1 \Psi_0 \rangle$  se anulan por el teorema de Brillouin, con lo que:

$$E_{CCSD} = E_{HF} + \langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_2 \Psi_0 \rangle + \frac{1}{2} \langle \Psi_0 | \hat{H} | \hat{T}_1^2 \Psi_0 \rangle = \quad (13)$$

$$E_{HF} + \sum_{a,b,i,j} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b) \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (14)$$

La energía *CCSD* queda por tanto determinada por las amplitudes  $t_{ij}^{ab}$ ,  $t_i^a$  y por las integrales bielectrónicas.

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_{ij}^{ab} \rangle \quad (15)$$

Para obtener la energía  $E_{CCSD}$  es necesario determinar estas amplitudes.

Los métodos CC no son variacionales.<sup>97</sup>

La inclusión del operador de excitaciones triples,  $\hat{T}_3$ , en la Ecuación (5) exige demasiado costo computacional. Generalmente se recurre a hacer una estimación perturbativa de dichas excitaciones, utilizando el método *CCSD(T)*, uno de los más precisos en la actualidad para introducir la correlación electrónica.<sup>1,98,99,100</sup>

La energía *CCSD(T)* se calcula de la siguiente manera:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + \Delta E_{CCSD(T)} \quad (16)$$

donde  $\Delta E_{CCSD(T)}$  es la corrección (T) de la energía *CCSD*.

En el caso de ser un sistema de capa cerrada  $\Delta E_{CCSD(T)}$  se puede escribir como:

$$\Delta E_{CCSD(T)} = \sum_{ai} \bar{t}_i^a * T_i^a + \sum_{abij} \bar{t}_{ij}^{ab} * T_{ij}^{ab} \quad (17)$$

Estos términos vienen dados por las expresiones:

$$* T_i^a = \sum_{cdkl} \left( * t_{ikl}^{acd(2)} - * t_{lki}^{acd(2)} \right) L_{kcl} \quad (18)$$

$${}^*T_{ij}^{ab} = \sum_{cdk} \left( {}^*t_{ijk}^{acd(2)} L_{bckd} - {}^*t_{kji}^{acd(2)} (kd|bc) \right) - \sum_{ckl} \left( {}^*t_{ikl}^{abc(2)} L_{kjl c} - {}^*t_{lki}^{abc(2)} (kj|lc) \right) \quad (19)$$

$$\bar{t}_i^a = 2t_i^a \quad (20)$$

$$\bar{t}_{ij}^{ab} = 2(2t_{ij}^{ab} - t_{ji}^{ab}) = 2\hat{t}_{ij}^{ab} \quad (21)$$

$${}^*t_{ijk}^{acd(2)} = -P_{ijk}^{abc} \frac{\sum_d t_{ij}^{ad} (ck|bd) - \sum_l t_{il}^{ab} (ck|lj)}{\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c - \varepsilon_i - \varepsilon_j - \varepsilon_k} \quad (22)$$

donde  $L_{xyz}$  son combinaciones de integrales bielectrónicas [ $L_{xyz} = 2 (xy|wz) - (xz|wy)$ , siendo  $x, y, w, z$  índices generales] y  $t_{ij}^{ab}$  son las amplitudes CCSD.

La Ecuación (22) muestra que los términos  $t_{ijk}^{acd(2)}$  se calculan usando la teoría perturbacional a partir de las amplitudes  $t_{ij}^{ab}$ . Con este procedimiento obtenemos la corrección para las excitaciones triples pero no la función de onda CCSD(T).

El coste computacional del método CCSD(T) es  $O^3V^4$ , donde  $O$  representa el número de los orbitals ocupados y  $V$  el de los virtuales en el estado de referencia Hartree-Fock.

En resumen los métodos de los Clústeres Acoplados se caracterizan por:

- ✓ Una energía no variacional.
- ✓ Un tratamiento muy exacto de la correlación dinámica.
- ✓ Una correcta separabilidad en fragmentos capa cerrada.
- ✓ Una evaluación precisa de las propiedades moleculares.
- ✓ Un coste computacional del orden CCSD ( $N^6$ ), CCSD(T) ( $N^7$ ), CCSDT ( $N^8$ ), donde N es el número total de orbitales.

Los cálculos CCSD(T) se realizaron usando los programas químico-cuánticos DALTON<sup>101</sup> y ACESII<sup>102</sup> y Gaussian03.<sup>103</sup>

### 3.1.3 Evaluación de las energías de interacción en estados excitados.

Para el complejo de van der Waals **p-difluorobenceno-argón**<sup>4</sup> vamos a determinar la superficie de energía de interacción intermolecular correspondiente a su primer estado excitado, por tanto, debemos disponer de un método capaz de evaluar las energías de excitación para cada punto de la superficie de energía potencial.

La energía de interacción del estado excitado para una determinada geometría intermolecular  $E^1(x, y, z)$ , viene dada por la diferencia entre la energía del estado fundamental para esa geometría,  $E^0(x, y, z)$ , y el valor del desplazamiento de frecuencia para esa geometría,  $\delta\nu(x, y, z)$ . Donde  $x, y, z$  son las coordenadas cartesianas del átomo de Ar respecto al centro de masas del p-difluorobenceno-argón, el eje  $z$  es perpendicular al plano del p-difluorobenceno y los átomos de flúor están sobre el eje  $x$ .  $E^0(x, y, z)$  aunque es una energía del estado fundamental está calculada con la geometría del p-difluorobenceno correspondiente al estado  $S_I$ .

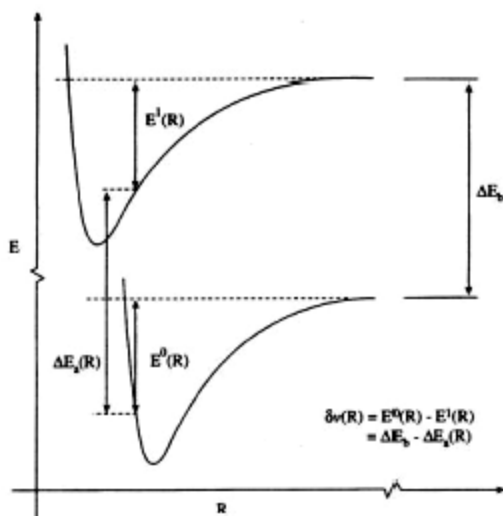
$$E^1(x, y, z) = E^0(x, y, z) - \delta\nu(x, y, z) \quad (23)$$

Los desplazamiento de frecuencia calculados  $\delta\nu(x, y, z)$  no pueden ser comparados directamente con los experimentales dado que estos últimos se corresponden con los valores energéticos de transiciones entre niveles que no están generalmente en la vertical debido al movimiento nuclear durante la transición; mientras que los calculados se corresponde con transiciones en la vertical.

Los desplazamientos de frecuencia se calculan como la diferencia entre la energía de excitación de la molécula de p-difluorobenceno, calculada con la geometría del estado excitado  $S_I$  y con un átomo fantasma localizado en la posición del átomo de Ar (dada por  $\vec{R} = (x, y, z)$ ) en el complejo,  $\Delta E_b(\vec{R})$  y la energía de excitación del complejo en esa geometría,  $\Delta E_a(\vec{R})$ . La deducción gráfica de dicha fórmula (Ecuación 24) se muestra en la Fig 1.

$$\delta\nu(\vec{R}) = \Delta E_b(\vec{R}) - \Delta E_a(\vec{R}) \quad (24)$$

**Fig. 1** Representación gráfica del cálculo del desplazamiento de frecuencias.



Los desplazamientos de frecuencia son calculados con el método CCSD, al igual que las energías de interacción del p-difluorobenceno-argón para la geometría del estado excitado del p-difluorobenceno. Dado que tenemos las energías CCSD y CCSD(T) para las mismas geometrías intermoleculares, calculadas para obtener la superficie de potencial intermolecular correspondiente al estado fundamental y evaluadas con la geometría del p-difluorobenceno en el estado fundamental, podemos calcular la corrección (T) para esta geometría. Si suponemos que para la geometría del estado excitado  $S_1$  la corrección es la misma, podemos estimar la energía CCSD(T) para la geometría del estado excitado, evitando así realizar el cálculo de la corrección (T) para esta geometría. Esto lo podemos definir en la siguiente ecuación.

$$E^{CCSD(T)}(\vec{R}, S_1) = E^{CCSD}(\vec{R}, S_1) + \left[ E^{CCSD(T)}(\vec{R}, S_0) - E^{CCSD}(\vec{R}, S_0) \right] \quad (25)$$

donde  $\vec{R}$  se refiere a las coordenadas del átomo de Ar y,  $S_1$  y  $S_0$  a las geometrías del p-difluorobenceno para las cuales se calcula la pertinente energía. Si desarrollamos la Ecuación (25) en función de los distintos fragmentos que componen el complejo, p-difluorobenceno (pdfb) y Ar (pdfbAr) tendremos.

$$\begin{aligned}
E^{CCSD(T)}(R, S_1) &= E_{pdfbAr}^{CCSD(T)}(R, S_1) - E_{pdfb}^{CCSD(T)}(R, S_1) - E_{AR}^{CCSD(T)}(R, S_1) \\
&= E_{pdfbAr}^{CCSD}(R, S_1) + \left[ E_{pdfbAr}^{CCSD(T)}(R, S_0) - E_{pdfbAr}^{CCSD}(R, S_0) \right] \\
&\quad - \left[ E_{pdfb}^{CCSD}(R, S_1) + \left[ E_{pdfb}^{CCSD(T)}(R, S_0) - E_{pdfb}^{CCSD}(R, S_0) \right] \right] \\
&\quad - \left[ E_{Ar}^{CCSD}(R, S_1) + \left[ E_{Ar}^{CCSD(T)}(R, S_0) - E_{Ar}^{CCSD}(R, S_0) \right] \right]
\end{aligned}
\tag{26}$$

Cabe recordar que las energías dadas por las Ecuaciones (25) y (26) son energías del estado fundamental pero con el p-difluorobenceno en su geometría del estado excitado. La energía del estado excitado se obtiene restando el desplazamiento de frecuencias a la energía dada por las Ecuaciones (25) y (26) para cada  $\vec{R}$ .

### 3.1.4 Selección de la base.

Una vez elegido el método adecuado para el cálculo de las energías de interacción, debemos elegir un conjunto de funciones base que describa bien el sistema para proceder al cálculo de dichas energías de interacción. Muchos estudios previos han puesto de manifiesto la importancia de la elección de un conjunto de funciones base adecuado para obtener resultados precisos.<sup>104,77-79</sup> Considerando estos estudios, los conjuntos de funciones base con los que vamos a realizar cálculos para cada complejo serán los denominados conjuntos de funciones base de Dunning<sup>2-3</sup> o bases aumentadas de correlación consistente, polarizadas de valencia X-zeta, abreviadas como “aug-cc-pVXZ”. X es el denominado número cardinal y nos indica de qué conjunto de funciones base estamos haciendo uso, dentro de la serie de funciones aumentadas de correlación consistente, polarizadas de valencia. Estas bases pueden ser aumentadas con una serie de funciones colocadas en la mitad del enlace de van der Waals para la mejor descripción de esta región y denominadas funciones “*midbond*”.<sup>77,104</sup> También se puede recurrir a conjuntos de funciones base doble o triplemente aumentados, lo cual se indica añadiendo una *d* o *t*, respectivamente, antes de la abreviatura de la base. La presencia de las funciones “*midbond*” no sólo da una energía más precisa sino que también acelera la convergencia de ésta, reduciendo el tiempo de cálculo. En todos los casos se usará el mismo conjunto de funciones base para todos los átomos de un mismo complejo.

En el caso de los complejos He-HBr<sup>7</sup> y He-HI<sup>8</sup> debemos considerar el uso de pseudopotenciales, los cuales tienen en cuenta efectos relativistas, y son necesarios para átomos con un elevado número de electrones. Para ello, vamos a recurrir a los conjuntos de funciones base SDB-aug-cc-pVXZ (potenciales relativistas de Stuttgart-Dresden-Bonn),<sup>105</sup> donde X puede ser T o Q. Estas bases se aplicarán a los átomos de Br o I, siendo descritos los demás átomos del complejo por las correspondientes bases de la serie de Dunning.<sup>2-3</sup>

Para los complejos de tres átomos y el He-NH<sub>3</sub><sup>10</sup> se realizarán cálculos de energía de interacción para varias geometrías representativas del complejo, utilizando diferentes conjuntos de funciones base, aumentadas o no con funciones “*midbond*”. Se toma como dato más preciso para cada geometría el correspondiente al conjunto de funciones base mayor. Una vez establecido un valor máximo para el error en la determinación de la energía, procedemos a la elección de la base a utilizar, que se corresponderá con el

conjunto de funciones base menor cuyos valores de energía se encuentren dentro del límite impuesto al error, en comparación con los valores correspondientes al conjunto mayor.

Para los complejos fluorobenceno-argón<sup>11</sup>, p-difluorobenceno-argón ( $S_0$ ,  $^2 S_1$ )<sup>4</sup>) no es posible realizar un estudio de la base similar al realizado para los complejos de tres átomos y el He-NH<sub>3</sub>,<sup>10</sup> debido a la imposibilidad computacional de usar bases tan amplias para estos complejos. Por ello, vamos a utilizar el conjunto de funciones base aug-cc-pVDZ-33211, cuya eficacia a la hora de describir complejos similares ha sido extensivamente comprobada.<sup>77-79,106</sup>

### **3.2 AJUSTE DE ENERGÍAS DE INTERACCIÓN.**

Una vez realizados los cálculos de la energía de interacción para una serie de puntos de la superficie de energía potencial de cada complejo, escogidos de forma que describan las distintas regiones de dicha superficie; debemos encontrar una función matemática que ajuste estas energías. Esta función matemática será la función potencial que utilizaremos en la resolución de la ecuación nuclear para cada complejo.

La búsqueda de una función matemática capaz de describir las energías de interacción y que nos de una representación de acuerdo con la simetría del complejo, no es algo trivial en la mayoría de los casos. Por ello, vamos a partir de funciones que ya han sido utilizadas anteriormente en el estudio de complejos similares y las iremos modificando según el caso.

Para los **complejos de tres átomos** utilizamos una función propuesta por Bukowski et al.,<sup>107</sup> expresada en función de las coordenadas R y  $\theta$  (ya definidas en el Apartado 2.2) y compuesta por dos términos, uno de corto alcance,  $V_{sh}$ , y un término asintótico,  $V_{as}$ ; dados por las expresiones:

$$V(R, \theta) = V_{sh}(R, \theta) + V_{as}(R, \theta) \quad (27)$$

donde

$$V_{sh}(R, \theta) = G(R, \theta) e^{B(\theta) + D(\theta)R} \quad (28)$$

y

$$V_{as}(R, \theta) = \sum_{n=6}^7 \sum_{\substack{l=0,2,\dots \\ l=1,3,\dots}}^{n-4} f_n(D(\theta)R) \times \frac{C_n^l}{R^n} P_l^0(\cos \theta) \quad (29)$$

$D(\theta)$ ,  $B(\theta)$  y  $G(R, \theta)$  son expansiones en polinomios de Legendre ( $P_l^0$ );

$$B(\theta) = \sum_{l=0}^5 b_l P_l^0(\cos \theta) \quad , \quad (30)$$

$$D(\theta) = \sum_{l=0}^5 d_l P_l^0(\cos \theta) \quad , \quad (31)$$

$$G(R, \theta) = \sum_{l=0}^5 (g_{0l} + g_{1l}R + g_{2l}R^2 + g_{3l}R^3) P_l^0(\cos \theta) \quad (32)$$

y

$$f_n(x) = 1 - e^x \sum_{k=0}^n \frac{|x|^k}{k!} \quad (33)$$

donde  $f_n(x)$  es la función Tang-Toennies y  $x = D(\theta)R$ .  $b_l$ ,  $d_l$ ,  $g_{kl}$  y  $C_n^l$  son parámetros ajustables.

El ajuste de las energías de interacción a esta función fue realizado, para cada caso, con el programa Matlab,<sup>108</sup> dando el mismo peso a todos los parámetros.

Para el  $\text{He-NH}_3$ <sup>10</sup> se usó una variante de la función analítica  $V(x,y,z)$ , donde  $(x,y,z)$  son las coordenadas cartesianas del átomo de helio respecto al centro de masas del amoníaco. Expansiones similares fueron usadas previamente con resultados excelentes.<sup>77</sup>

La función  $V$  está dada por la expresión:

$$V(\vec{r}) = V_0 + W_0 \left[ \sum_k V_2(r_k) + \sum_{l < k} V_3(r_k, r_l) + \sum_{m < l < k} V_4(r_k, r_l, r_m) \right], \quad (34)$$

donde

$$r_k = \left[ b_x (x - X_k)^2 + b_y (y - Y_k)^2 + b_z (z - Z_k)^2 \right]^{1/2} \quad (35)$$

es una distancia modificada entre el átomo de He y el átomo  $k$  del amoníaco, localizado en  $R_k=(X_k, Y_k, Z_k)$ .  $V_0$ ,  $W_0$ ,  $b_x$ ,  $b_y$  y  $b_z$  son parámetros ajustables.

El término potencial de dos cuerpos está representado por una expansión de tipo Morse

$$V_2(r_k) = w^2(r_k) + \sum_{i=3}^8 c_i w^i(r_k) \quad (36)$$

donde

$$w(r_k) = 1 - \exp(-a(r_k - r_0)) \quad (37)$$

y  $a$ ,  $r_0$  y los distintos  $c_i$  son parámetros ajustables.

Los términos potenciales de tres y cuatro cuerpos  $V_3$  y  $V_4$  están dados por expansiones análogas a la del término de dos cuerpos.

Para el **fluorobenceno-argón**<sup>11</sup> y el **p-difluorobenceno-argón** ( $S_0$ ,<sup>12</sup>  $S_1^4$ ) fueron usadas diferentes variantes de la función analítica  $V(x,y,z)$ , donde  $(x,y,z)$  son las coordenadas cartesianas del átomo de argón respecto al centro de masas del monómero aromático. Varias expansiones similares fueron usadas previamente con resultados excelentes.<sup>77</sup>

La función  $V$  incluye seis términos  $V^C$ ,  $V^F$ ,  $V^H$ ,  $V^{HF}$ ,  $V^{HC}$  y  $V^{CF}$ .  $V^C$  describe las interacciones del átomo de argón con los átomos de carbono y viene dado por la expresión

$$V^C(\vec{r}) = V_0 + W_0^C \left[ \sum_k V_2^C(r_k) + \sum_{l < k} V_3^C(r_k, r_l) + \sum_{m < l < k} V_4^C(r_k, r_l, r_m) \right] \quad (38)$$

donde

$$r_k = \left[ (x - X_k)^2 + (y - Y_k)^2 + b_z^C (z - Z_k) \right]^{1/2} \quad (39)$$

es una distancia modificada entre el átomo de Ar y el  $k$  átomo de carbono localizado en el punto  $R_k=(X_k, Y_k, Z_k)$ .  $V_0$ ,  $W_0^C$  y  $b_z^C$  son parámetros ajustables.

El término de dos cuerpos está representado por una expansión de tipo Morse (Ecuaciones (36) y (37)). Los términos  $V_3^C$  y  $V_4^C$  son la suma de diferentes términos de tres y cuatro cuerpos para los carbonos. Serán distintos para cada complejo y están dados por expansiones análogas a la del término de dos cuerpos.

Los términos  $V^F$  y  $V^H$  representan las interacciones de dos cuerpos del átomo de argón con los átomos de flúor e hidrógeno, respectivamente y están dados por funciones de tipo Morse análogas a la de la Ecuación (36).

Los términos mixtos  $V^{CF}$ ,  $V^{HF}$  y  $V^{HC}$  representan las interacciones de tres y cuatro cuerpos entre el átomo de argón y los átomos de carbono, flúor e hidrógeno. Los términos que se toman de este tipo variarán según el complejo del que se trate. En el Apartado 4 se da una relación pormenorizada de los términos que se consideran para cada complejo.

### **3.3 EVALUACIÓN DEL ESPECTRO ROVIBRACIONAL.**

Para obtener los niveles rovibracionales debemos resolver la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear. Usando la aproximación de Born-Oppenheimer podemos escribir el Hamiltoniano para el movimiento nuclear  $\hat{H}_N$ , como la suma de un término que nos da la energía cinética nuclear  $\hat{T}_N$  y un término de energía potencial  $U$  que se determina resolviendo la ecuación electrónica de Schrödinger.<sup>109</sup>

Para los sistemas de **tres átomos** que vamos estudiar el Hamiltoniano en coordenadas Jacobianas vendrá dado por:<sup>110</sup>

$$H = K_v + K_{vr} + V(r_1, r_2, \theta) \quad (40)$$

donde  $V$  es el potencial;  $r_1$  es la distancia desde el átomo 1 (A) al átomo 2(B),  $r_2$  es la distancia desde el átomo 3(C) al centro de masas de los átomos A y B (M) y  $\theta$  es el ángulo AMC.  $K_v$  representa el potencial vibracional cinético efectivo (independiente de los ejes) y  $K_{vr}$  el potencial cinético de vibración-rotación.

La parte angular de la función de onda es representada por medio de funciones base del tipo.

$$|j, k, p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1 + \delta_{k0})}} \left[ \Theta_{jk}(\theta) |JMk\rangle + (-1)^p \Theta_{j-k}(\theta) |JM - k\rangle \right] \quad (41)$$

Donde  $\Theta_{jk}$  es una función asociada de Legendre. El número cuántico  $k$  está relacionado con la proyección del momento angular total,  $J$ , a lo largo del eje fijo en el cuerpo  $z$ , el cual es elegido paralelo a  $r_1$ . La paridad total de las funciones base está dada por  $(-1)^{J+p}$  con  $p=0(1)$  para el estado e(f).

Si aplicamos  $H$  a la parte angular de la función de onda  $|j, k, p\rangle$  y proyectamos el resultado sobre  $\langle j', k', p' |$  obtenemos el siguiente Hamiltoniano efectivo:

$$\langle j', k', p' | H | j, k, p \rangle = \langle j', k', p' | K_v | j, k, p \rangle + \langle j', k', p' | K_w | j, k, p \rangle + \langle j', k', p' | V | j, k, p \rangle \quad (42)$$

con

$$\langle j', k', p' | K_v | j, k, p \rangle = \delta_{p'p} \delta_{j'j} \delta_{k'k} \left[ \frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \frac{1}{2} \hbar^2 j(j+1) \left( \frac{1}{\mu_1 r_1^2} + \frac{1}{\mu_2 r_2^2} \right) \right] \quad (43)$$

$$\begin{aligned} \langle j', k', p' | K_w | j, k, p \rangle &= \delta_{p'p} \delta_{j'j} \delta_{k'k} \frac{\hbar^2}{2\mu_1 r_1^2} (J(J+1) - 2k^2) \\ &- \delta_{p'p} \delta_{j'j} \frac{\hbar^2}{2\mu_1 r_1^2} \sqrt{1 + \delta_{k0} + \delta_{k'0}} \left[ \delta_{k'k+1} C_{Jk}^+ C_{jk}^+ + \delta_{k'k-1} C_{Jk}^- C_{jk}^- \right] \end{aligned} \quad (44)$$

$$\langle j', k', p' | V | j, k, p \rangle = \delta_{p'p} \langle j', k' | V | j, k \rangle \quad (45)$$

Los factores angulares están dados por:

$$C_{Jk}^\pm = \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} \quad (46)$$

y las masas reducidas vienen dadas por:

$$\mu_1^{-1} = m_2^{-1} + m_3^{-1} \quad (47)$$

$$\mu_2^{-1} = m_1^{-1} + (m_2 + m_3)^{-1} \quad (48)$$

El Hamiltoniano efectivo es diagonal en  $p$ . Usando la cuadratura de Gauss-Legendre el potencial se expande en polinomios de Legendre, con esto los elementos potenciales de la matriz dada por la Ecuación (42) se pueden calcular analíticamente.

Para describir la parte radial de la función de onda, usamos funciones de Morse tipo oscilador como funciones base.

$$|n\rangle = \sqrt{\beta} N_{n\alpha} \exp\left(-\frac{1}{2}y\right) y^{\frac{\alpha+1}{2}} L_n^\alpha(y) \quad (49)$$

donde

$$y = A \exp(-\beta(r - r_e)) \quad (50)$$

y

$$A = \frac{4D_e}{\beta}, \beta = \omega_e \sqrt{\frac{\mu}{2D_e}}, \alpha = \text{Parte entera}(A) \quad (51)$$

los parámetros  $\mu$ ,  $r_e$ ,  $\omega_e$  y  $D_e$  son la masa reducida, separación de equilibrio, frecuencia fundamental y energía de disociación del complejo, respectivamente.  $N_{n\alpha} L_n^\alpha$  es un polinomio asociado-normalizado de Laguerre.

La función nuclear del nivel energético  $l$ ,  $E_l^J$ , con momento angular total  $J$  puede ser expandida de la forma:

$$\left| \psi_{J\ell}^{vr(BO)} \right\rangle = \sum_k \sum_{jmn} d_{kjmn}^{J\ell} |jk\rangle |m\rangle |n\rangle \quad (52)$$

donde  $m$  corresponde a  $r_1$  y  $n$  a  $r_2$  ( $p$  se omite porque el Hamiltoniano efectivo es diagonal en  $p$ ).

Este conjunto de funciones base es usado para encontrar los autovalores y autovectores del Hamiltoniano. Para resolver este problema, usamos un procedimiento en dos pasos, donde primero asumimos que  $k$  es un buen número cuántico, eliminando el segundo término de  $K_{vr}$  en la Ecuación (44). Este es el único término que no es diagonal en  $k$  y representa la interacción de Coriolis. Las soluciones del primer paso se usan como nuevo conjunto de funciones base para resolver el problema completo

(incluyendo el término de Coriolis) en el segundo paso. Las ventajas de este procedimiento son que la matriz secular obtenida en el segundo paso tiene una estructura discreta distintiva, lo cual es bueno para usar las técnicas iterativas de diagonalización, y no son necesarias todas las funciones obtenidas en el primer paso para que los resultados converjan.

Los cálculos realizados según este procedimiento son llevados a cabo con el programa TRIATOM.<sup>111</sup>

Para los complejos HeHF<sup>5</sup>, HeHBr<sup>7</sup> y HeHI<sup>8</sup> comparamos también los resultados con los de un procedimiento alternativo implementado en el programa BOUND<sup>112</sup> el cual es una aproximación de tipo acoplamiento cerrado.

En los cálculos BOUND el potencial es reexpandido en una base de funciones de Legendre hasta orden superior a ocho. Aquí consideramos una variante del método de Monte Carlo DMC, el cual es apropiado para tratar rotores lineales o series de rotores lineales.

El Hamiltoniano, dado respecto al centro de masas, para un rotor rígido lineal como el HF interaccionando con el átomo de He, viene dado por:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(R, \theta) + H_{mon} \quad (53)$$

donde  $\mu$  es la masa reducida y el hamiltoniano del monómero  $H_{mon}$ , es diagonal en el sistema coordinado fijo en el rotor, con el eje Z coincidiendo con el enlace HF, de tal forma que toma el valor,

$$H_{mon} = B(J_x^2 + J_y^2). \quad (54)$$

aquí  $B$  es la constante rotacional. Las rotaciones dentro del método de difusión de Monte Carlo, para el modelo de cuerpo rígido (RBDMC) y traslaciones son tratadas en el mismo paso.<sup>113-114</sup> Las componentes del momento angular total  $J_x, J_y, J_z$ , son concebidas como los generadores de rotaciones entorno al los ejes x, y, z de la misma forma que los operadores momento lineal  $p_x, p_y, p_z$  generan traslaciones a lo largo de estos ejes. Por supuesto, haciendo esto ignoramos el hecho de que las componentes del

momento angular no conmutan entre ellas. Para movimientos rotacionales lo suficientemente pequeños, los errores introducidos por esta aproximación a la función de Green son generalmente insignificantes. Sin embargo, hay una complicación, el Hamiltoniano usado en el método RBDMC es definido en el sistema de coordenadas del problema (de lo contrario los términos de Coriolis que surgen son difíciles de tratar en DMC<sup>113</sup>). Por otra parte, el Hamiltoniano rotacional es diagonal sólo al rotar con la molécula. Este problema puede ser evitado expresando el Hamiltoniano del monómero en términos del operador momento angular.

$$H_{mon} = BL^2 \quad (55)$$

donde  $\mathbf{L} = (L_x, L_y, L_z)$ . En este procedimiento, los movimientos rotacionales difusos se realizan alrededor de los ejes con origen en el centro de masas los cuales están alineados siempre con los ejes del problema.

Para los complejos formados por un **benceno** y átomos de **gas noble**, el potencial puede ser expandido en series de Fourier. Las funciones propias se determinan usando el método variacional con funciones base de Laguerre y Jacobi.

La sustitución de uno de los átomos de hidrógeno por un **flúor** hace que cambie la simetría del complejo, dando lugar a un potencial anisotrópico.

El movimiento del átomo de gas noble entorno al eje perpendicular al plano del fluorobenceno en la vertical del mínimo de la superficie de energía potencial no tiene un carácter de rotación interna libre. Las funciones vibracionales propias (tridimensionales) y valores propios se calculan usando un programa computacional para resolver numéricamente el problema vibracional para amplitudes grandes, formulado en coordenadas cartesianas.<sup>115</sup>

La forma general del Hamiltoniano rovibracional (RV) para complejos moleculares formados por fragmentos separados fue derivada por Makarewicz y Bauder.<sup>115</sup> Estos autores desarrollaron un método para rotar los ejes moleculares con el fin de eliminar localmente la mayor parte del acoplamiento de Coriolis en un subespacio dado por las coordenadas internas e implementaron un método computacional preciso para calcular los estados rovibracionales. La eliminación local del acoplamiento de Coriolis puede ser aplicada a una superficie de energía potencial con varios mínimos. Las funciones de los

estados vibracionales más bajos están localizadas en esos mínimos. Si las barreras energéticas entre mínimos son relativamente altas, el movimiento entre ellos está prácticamente prohibido y los niveles rovibracionales del complejo pueden ser calculados de forma separada para cada mínimo.

Para la descripción de las vibraciones intermoleculares de van der Waals en un mínimo local se usan las coordenadas cartesianas  $(x, y, z)$  del vector de posición  $\mathbf{r}$  del átomo de Ar. La posición del vector es medida con respecto al sistema formado por los ejes principales del fluorobenceno. Este sistema está caracterizado por un tensor inercial diagonal  $\mathbf{I}_0$  de rotor rígido. Eliminando las vibraciones del monómero, el sub-tensor  $\mathbf{G}_f$  del tensor  $\mathbf{G}$  que especifica la energía cinética rovibracional tiene sólo componentes rotacionales puras. Los elementos de fuera de la diagonal en el tensor  $\mathbf{G}_f$  son cero y esto da lugar a un Hamiltoniano rovibracional sencillo:

$$H = T_t^V + V + T_f^R + T_t^C \quad (56)$$

donde  $T_t^V$  y  $V$  representan, respectivamente la energía cinética y potencial para el movimiento intermolecular en el complejo,  $T_f^R$  representa una energía de rotación pura dada por:

$$T_f^R = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \hat{J}_{\alpha}^2 \quad (57)$$

y  $T_f^C$  corresponde a la energía de interacción de Coriolis dada por:

$$T_f^C = - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \hat{J}_{\alpha} \hat{J}_{\alpha} \quad (58)$$

$\hat{J}_{\alpha}$  y  $\hat{j}_{\alpha}$  representan los operadores cuánticos para el momento angular con respecto al del centro de masas del complejo y a los ejes fijos de la molécula, respectivamente.  $\mu_{\alpha\alpha}$  son componentes rotacionales de  $\mathbf{G}$  ( $G_{\alpha\alpha}^R$ ) con  $\alpha = x, y, z$ .

Los términos de Coriolis son del mismo orden de magnitud que los términos de rotación pura, por tanto, la transformación de los ejes fijos de la molécula es necesaria para eliminar la mayor parte del acoplamiento de Coriolis. Después de dos rotaciones sucesivas, el tensor rovibracional transformado  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  tiene ceros en los elementos de fuera de la diagonal y cero elementos de Coriolis en  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e$  y depende de las coordenadas internas  $\mathbf{r}$  porque la orientación de los ejes transformados depende de la posición del átomo de Ar. Los valores de los elementos de la diagonal  $[G^{\alpha\alpha}(r_e)]$  son aproximadamente iguales a las constantes rotacionales del complejo. Primero, el problema vibracional puro es resuelto para el potencial *ab initio*  $V(\mathbf{r})$

$$\left[ T_i^V(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) - E_N^V \right] * \Phi_N^V(\mathbf{r}) = 0 \quad (59)$$

donde N es un conjunto de números cuánticos que especifican los estados vibracionales propios.

En el segundo paso un conjunto de funciones rotacionales  $\{\Phi_{J,k}^R, k = 1, \dots, 2J + 1\}$  para un número cuántico del momento angular dado  $J$ , es determinado usando la ecuación:

$$\left[ \sum_{\alpha,\beta} B_{\alpha\beta}(N) \hat{J}_\alpha \hat{J}_\beta - E_{J,k}^R \right] * \Phi_{J,k}^R = 0 \quad (60)$$

$B_{\alpha\beta}(N)$  representa las constantes rotacionales efectivas para un estado vibracional  $N$ , las cuales son calculadas como valores esperados del correspondiente elemento  $G^{\alpha\beta}$ .

$$B_{\alpha\beta}(N) = \frac{1}{2} \left\langle \Phi_N^V(\mathbf{r}) G^{\alpha\beta}(\mathbf{r}) \Phi_N^V(\mathbf{r}) \right\rangle_r \quad (61)$$

Al final la función rovibracional total es el producto de la función vibracional y rotacional  $\{\Phi_N^V \Phi_{J,k}^R\}$ .

La ventaja de usar funciones de rotor asimétrico es que no todas las  $2J+1$  funciones  $\{\Phi_{J,k}^R\}$  tienen que ser incluidas dentro del conjunto de funciones base rovibracionales para llegar a la convergencia de la energía de los niveles rovibracionales.

La Ecuación vibracional (59) se resuelve de forma variacional usando el producto del conjunto de funciones base  $\varphi(q_x;n_x)\varphi(q_y;n_y)\varphi(q_z;n_z)$  de las funciones del oscilador armónico con

$$q_i = (m_i \bar{\omega}_i)^{1/2} (r_i - r_{ei}) \quad (62)$$

Las masas efectivas  $m_i$  para el oscilador armónico se estiman como  $m_i = [G^{ii}(r_e)]^{-1}$  y  $\bar{\omega}_i$  son determinadas como las correspondientes frecuencias fundamentales, calculadas con un conjunto de funciones base vibracionales pequeño para cada superficie de energía potencial.

Los elementos de la matriz  $\langle \Phi_N^V(r) G^{\alpha\beta}(r) \Phi_N^V(r) \rangle_r$  necesarios para formar la matriz hamiltoniana rovibracional son calculados para cada  $G^{\alpha\beta}(r)$ , los cuales son aproximados por polinomios con órdenes superiores al cuarto. Entonces, las integrales tridimensionales son reducidas a la suma de productos de simples integrales monodimensionales en las que están involucradas funciones del oscilador armónico.

La sustitución de dos hidrógenos en “*para*” por dos átomos de flúor en el benceno (**p-difluorobenceno**) da lugar a la formación de complejos de van der Waals con una simetría intermedia entre los complejos derivados del benceno y los derivados a partir de la monosustitución de éste. En este caso fue usado un procedimiento alternativo.

La estructura de niveles energéticos intermoleculares correspondientes al p-difluorobenceno-argón fue computada variacionalmente mediante el uso de la técnica de diagonalización con filtro<sup>116,117</sup> para diagonalizar el Hamiltoniano correspondiente a  $J=0$ <sup>118,119</sup> (en unidades atómicas)

$$\hat{H}_v = \hat{T}_v + V(x, y, z) = -\frac{\nabla^2}{2\mu} + \sum_k \frac{\hat{l}_k^2}{2I_k} + V(x, y, z) \quad (63)$$

donde  $x, y, z$  son las coordenadas cartesianas del vector de posición del átomo de Ar, respecto al centro de masas del p-difluorobenceno,  $\nabla^2$  es la Laplaciana, expresada en estas coordenadas,  $\hat{l}_k$  es el operador correspondiente a la componente del momento angular del complejo medida a lo largo de  $k = \bar{x}$ ,  $\bar{y}$  o  $\bar{z}$  ejes fijos en el cuerpo,  $I_k$  es el momento de inercia del paradifluorobenceno respecto al eje principal paralelo a  $k$ ,  $\mu$  es la masa reducida del complejo, y  $V(x, y, z)$  es el potencial ajustado.

La diagonalización con filtro, aplicada aquí, requiere la aplicación repetitiva de  $\hat{H}_v$  a un vector inicial de un estado arbitrario  $|\Psi_0\rangle$ . Los vectores de estado fueron expresados en funciones base tipo “representación discreta de la variable” (DVR), compuestas de productos triples de DVRs<sup>119</sup> monodimensionales.

$$|a, b, c\rangle \equiv |x_a\rangle |y_b\rangle |z_c\rangle \quad (64)$$

Los DVRs monodimensionales están definidos en términos de funciones propias monodimensionales del oscilador armónico ( $\phi_n$ ) y de puntos de la cuadratura de Gauss-Hermite y pesos asociados con esas funciones. Entonces, las  $N_x$  funciones de la DVR dependiente de  $x$  vendrán dadas por:

$$|x_a\rangle \equiv \sum_{n=0}^{N_x-1} \sqrt{w_a} \phi_n(x_a) \phi_n(\gamma_x[x - x_0]) \quad (65)$$

donde  $x_a$  es un punto de cuadratura,  $w_a$  es su peso asociado y,  $\gamma_x$  y  $x_0$  son elegidas para adaptar las DVR a la superficie de energía potencial. Expresiones análogas se aplican a las DVRs de  $N_y |y_b\rangle$  y  $N_z |z_c\rangle$ .

La aplicación de  $\hat{H}_v$  a un vector de estado  $|\Psi\rangle$  es realizada en dos pasos. Primero, los elementos de la matriz de  $\hat{T}_v$  evaluados con las funciones base del oscilador armónico, isomórficas a las funciones base  $|a,b,c\rangle$  son calculadas analíticamente y entonces transformadas a las funciones base DVR usando la Ecuación (65) y sus análogas para las otras dos dimensiones.  $\hat{T}_v|\Psi\rangle$  es obtenido por multiplicación de una matriz por un vector. En el segundo paso  $V|\Psi\rangle$  es calculado haciendo uso de que la matriz de V en las bases DVR es diagonal, con los elementos distintos de cero dados por  $\langle a,b,c|V|a,b,c\rangle = V(x_a, y_b, z_c)$ .

La diagonalización con filtro es aplicada para determinar desde las funciones base de partida  $|\Psi_0\rangle$  una selección de energías dentro de un conjunto de energías de partida. Estas funciones son obtenidas por 1024 aplicaciones de  $\hat{H}_v$  usando el método de Chebyshev (ver Ecuación (6) de la referencia (117)).

Las funciones base de partida calculadas como se indica arriba podrían ser usadas como bases para diagonalizar  $\hat{H}_v$  y obtener las funciones propias y valores propios para las energías de partida elegidas. Pero antes de hacer esto, se hace uso de la simetría del p-difluorobenceno-argón para obtener los resultados conforme a la simetría. Para el p-difluorobenceno-Ar, en el cual se restringe el paso del átomo de Ar de un lado al otro del plano aromático, el grupo de simetría molecular es  $G_4$  (isomórfico con el grupo puntual  $C_{2v}$ ). Cada una de las funciones de partida son simetrizadas<sup>120</sup> para transformarlas de acuerdo con una de las representaciones irreducibles del grupo de simetría molecular  $G_4$ . Esto es hecho aplicando el operador de proyección  $\hat{P}_{\varepsilon,\delta}$  a las funciones base de partida.

$$\hat{P}_{\varepsilon,\delta} = \sum_{a,b,c} |a,b,c,\varepsilon,\delta\rangle \langle a,b,c,\varepsilon,\delta| \quad (66)$$

donde

$$|a, b, c, \varepsilon, \delta\rangle \equiv \left[ |a, b, c\rangle + (-1)^\varepsilon |-a, b, c\rangle + (-1)^\delta |a, -b, c\rangle + (-1)^{\varepsilon+\delta} |-a, -b, c\rangle \right] \quad (67)$$

son funciones base adaptadas en simetría, los valores de  $\varepsilon$  y  $\delta$  determinan la representación irreducible  $G_4$  a la que corresponde el operador proyección  $\hat{P}_{\varepsilon, \delta}$  ( $0, 0 = A_1, 1, 1 = A_2, 1, 0 = B_1$  y  $0, 1 = B_2$ ), y el rango del sumatorio incluido en la Ecuación (66) abarca todas las DVR de  $z_c$ , pero sólo las DVR correspondientes a  $x_a$  y  $y_b$  positivas.

Una vez filtradas simétricamente, las funciones base de partida para una representación irreducible particular son introducidas de nuevo en la Ecuación (64). Las funciones son ortogonalizadas por el procedimiento de Gram-Schmitt. La matriz de  $\hat{H}$ , evaluada con las funciones base resultantes es computada y finalmente diagonalizada numéricamente.

La energía de los niveles rotacionales correspondientes a un nivel vibracional intermolecular dado, fue calculada usando el método de Eckart.<sup>121</sup> Este método hace la aproximación de que en un sistema coordinado correctamente escogido centrado en el cuerpo ( $BF_E$ ), los grados de libertad de rotación y vibración son separables. Así, los estados rotacionales de un estado vibracional dado, pueden ser calculados si el estado vibracional propio  $J=0$ , en un sistema de ejes arbitrarios centrados en el cuerpo ( $BF_A$ ), es conocido y se conoce como pasar de  $BF_A$  a  $BF_E$ . Los estados calculados son aproximados hasta el grado en que el acoplamiento rotación-vibración es eliminado en  $BF_E$ .

Los estados propios rovibracionales correspondientes a un estado vibracional propio  $\phi_i$  y a un número cuántico de momento angular rotacional  $J$  se obtienen por diagonalización de los elementos de la matriz Hamiltoniana  $(2J+1) \times (2J+1)$  dados por:

$${}_E \langle \phi_i; JK | \hat{H} | \phi_i; JK' \rangle_E \quad (68)$$

donde  $|\phi_i; JK\rangle_E$  es el producto de la función vibracional propia  $i$ ,  $\phi_i$ , y de la función propia de máxima simetría,  $|JK\rangle$ , con el número cuántico  $M$  suprimido, siendo por tanto, los resultados independientes de él). Ambas están expresadas en términos de las coordenadas de  $BF_E$ , y  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano rovibracional en el sistema  $BF_E$ . Estos

elementos de la matriz son evaluados expresándolos en términos de las coordenadas BF<sub>A</sub>, dándonos;<sup>121</sup>

$${}_E \langle \phi_i; JK | \hat{H} | \phi_i; JK' \rangle_E = \sum_{k,k'} {}_A \langle D_{k;K}^{(J)} \phi_i; Jk | \hat{H}_v + \hat{H}_{rv} | D_{k';K'}^{(J)*} \phi_i; Jk' \rangle_A \quad (69)$$

donde  $|\phi_i; Jk\rangle_A$  es el producto de la función propia  $i$ ,  $J=0$  y de la función propia rotacional de máxima simetría expresada en términos de las coordenadas de BF<sub>A</sub>; los  $D_{k;K}^{(J)}$  son los elementos de la matriz de Wigner, los cuales dependen de los ángulos de Euler,  $\omega$ , que rotan las coordenadas BF<sub>A</sub> a BF<sub>E</sub>;  $\hat{H}_v$  está dado por la Ecuación (63), y

$$\hat{H}_{rv} = \sum_k \frac{\hat{J}_k^2 - 2\hat{J}_k \hat{l}_k}{2I_k} \quad (70)$$

donde  $\hat{J}_k$  es el operador correspondiente a la componente del momento angular total del complejo, medida con respecto al eje  $k$  de BF<sub>A</sub> y  $\hat{l}_k$  e  $I_k$  se definieron anteriormente. Los resultados de la Ecuación (69) pueden ser calculados para el p-difluorobenceno-argón a partir de las  $\phi_i$  evaluadas con antelación, usando un algoritmo que computa los ángulos de Euler  $\omega$  para cada punto de cuadratura correspondiente a las funciones base DVR. Las energías rotacionales son calculadas como  $E - E_i$ , con la energía rovibracional  $E$  obtenida de la diagonalización de la matriz definida por la Ecuación (68) para un  $J$  dado y  $E_i$  el valor propio vibracional correspondiente a  $\phi_i$ .

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

En este apartado vamos a presentar los resultados para los distintos complejos y su discusión.

### **4.1 Resultados para los complejos formados por He y una molécula HX(X= F, Cl, Br, I): He-HF, He-HCl, He-HBr y He-HI.**

#### **4.1.1. Selección de la base.**

El estudio de la base para esta serie de complejos se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento general descrito en el Apartado 3.1.4.

Para el complejo **He-HF**<sup>5</sup> fueron utilizadas cuatro geometrías: dos lineales correspondientes a los mínimos de una superficie obtenida previamente por Mozynski *et al.*<sup>41</sup> (He-HF:  $R= 3.26 \text{ \AA}$ ,  $\theta= 0^\circ$ ; He-FH:  $R= 2.9581 \text{ \AA}$ ,  $\theta= 180^\circ$ ), otra definida para una configuración en forma de T ( $R= 3.6609 \text{ \AA}$ ,  $\theta= 90^\circ$ ) y la última seleccionada para un punto de la región positiva de la superficie ( $R= 2.79 \text{ \AA}$ ,  $\theta= 0^\circ$ ).  $R$  y  $\theta$  son las coordenadas del vector de posición del átomo de He respecto al centro de masas del HF; definiendo como  $\theta= 0$  la configuración lineal He-HF. La distancia HF se mantiene fija en su valor vibracional promedio para el estado fundamental  $r_0$  ( $0.925597 \text{ \AA}$ ) obtenido a partir del espectro de microondas.<sup>122</sup>

Las energías de interacción correspondientes se presentan en la Tabla I, todas están en  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabla I.** Estudio de la base para el He-HF (valores en  $\text{cm}^{-1}$ ). Ver texto para la descripción de las diferentes geometrías.

Bases	He-HF	He-FH	Forma-T	Región positiva
aug-cc-pVDZ-33211	-41.399	-26.431	-12.869	15.434
aug-cc-pVTZ-33211	-42.182	-25.784	-12.156	14.250
aug-cc-pVQZ-33211	-42.356	-25.856	-12.024	11.684
aug-cc-pV5Z-33211	-42.467	-25.969	-12.023	10.566
daug-cc-pVDZ-33211	-40.773	-26.602	-12.871	16.279
daug-cc-pVTZ-33211	-42.082	-25.748	-12.202	14.224
daug-cc-pVQZ-33211	-42.386	-25.918	-12.056	11.518
daug-cc-pV5Z-33211	-42.487	-26.013	-12.046	10.446
aug-cc-pVDZ	-31.335	-9.156	-7.741	69.152
aug-cc-pVTZ	-38.598	-20.206	-10.195	23.574
aug-cc-pVQZ	-41.524	-23.230	-11.148	12.896
aug-cc-pV5Z	-42.207	-24.633	-11.547	11.022
daug-cc-pVDZ	-33.929	-14.422	-8.996	63.499
daug-cc-pVTZ	-39.372	-23.523	-11.265	21.683
daug-cc-pVQZ	-42.083	-25.120	-11.876	12.431
daug-cc-pV5Z	-42.392	-25.634	-11.957	10.782

Para analizar los resultados debemos tomar un límite para el error. Considerando la magnitud de las energías de interacción, este límite será  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ , tanto para este complejo como para los demás complejos de la serie. La presencia de las funciones “*midbond*” acelera la convergencia con la base y es relevante hasta el nivel quíntuple zeta. La configuración He-HF es siempre más estable que la He-FH. En los cálculos realizados sin funciones “*midbond*” tenemos que ir hasta el nivel quíntuple zeta o doble aumentado quíntuple zeta para llegar a la convergencia.

Dentro de las series (d)-aug-cc-pVXZ-33211, X=D, T, Q y 5, es necesario ir hasta el nivel quíntuple zeta en la región positiva. Para la base aug-cc-pVQZ-33211 la diferencia en la energía de interacción respecto a la daug-cc-pV5Z-33211 es de  $1.238 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para la aug-cc-pV5Z-33211 es de  $0.120 \text{ cm}^{-1}$ . Por tanto, podemos concluir que se puede esperar convergencia (dentro del límite de error propuesto) para la base aug-cc-pV5Z-33211.

Para llevar a cabo la selección de la base en el complejo **He-HCl**<sup>6</sup> se realizaron cálculos de energías de interacción en cuatro geometrías diferentes: dos lineales próximas a los mínimos de una superficie evaluada previamente para este complejo (He-HCl: R= 3.85 Å,  $\theta= 0^\circ$ ; He-ClH: R= 3.35 Å,  $\theta= 180^\circ$ ),<sup>51</sup> una definida para la configuración de T dada por R= 3.6609 Å y  $\theta= 90^\circ$  y otra en la región positiva (R= 3.250 Å,  $\theta= 30^\circ$ ). Donde R y  $\theta$  están definidas de la misma forma que en el caso anterior. Para realizar estos cálculos la distancia intramolecular se mantiene fija en su promedio vibracional para el estado fundamental  $r_0$  (1.2838 Å), obtenido a partir de su espectro de microondas.<sup>123</sup>

Los resultados de estos cálculos se exponen en la Tabla II.

**Tabla II.** Estudio de la base para el He-HCl (valores en  $\text{cm}^{-1}$ ). Ver texto para la descripción de las diferentes geometrías.

Bases	He-ClH	He-HCl	Forma-T	Región positiva
aug-cc-pVDZ	-15,609	-21,882	-1,825	73,785
aug-cc-pVTZ	-25,776	-27,612	-10,948	44,337
aug-cc-pVQZ	-29,426	-29,999	-13,738	33,868
aug-cc-pV5Z	-31,022	-30,746	-15,105	31,128
aug-cc-pV6Z	-31,963	-31,030	-15,844	30,141
daug-cc-pVDZ	-17,120	-23,406	-2,766	70,324
daug-cc-pVTZ	-28,386	-28,578	-13,037	41,867
daug-cc-pVQZ	-31,196	-30,607	-15,440	32,502
daug-cc-pV5Z	-32,225	-31,001	-16,169	30,516
aug-cc-pVDZ-33211	-32,871	-28,592	-16,482	37,416
aug-cc-pVTZ-33211	-32,598	-30,580	-15,974	33,739
aug-cc-pVQZ-33211	-32,571	-30,971	-16,297	31,088
aug-cc-pV5Z-33211	-32,686	-31,084	-16,466	30,148
aug-cc-pV6Z-33211	-32,742	-31,142	-16,552	29,734
daug-cc-pVDZ-33211	-32,967	-28,657	-16,639	37,293
daug-cc-pVTZ-33211	-32,796	-30,564	-16,125	33,401
daug-cc-pVQZ-33211	-32,653	-31,047	-16,380	30,974
daug-cc-pV5Z-33211	-32,744	-31,121	-16,520	30,043

Como podemos ver la presencia de funciones “*midbond*” acelera la convergencia de la energía con la base y hasta el nivel quintuple Zeta son relevantes en los conjuntos de funciones base. La estabilidad relativa de las configuraciones lineales es alterada por la presencia de estas funciones “*midbond*”, siendo siempre más estable la configuración He-ClH que la He-HCl al incluir estas funciones.

En los cálculos realizados sin funciones “*midbond*” debemos ir hasta la base aug-cc-pV5Z o daug-cc-pVQZ para alcanzar la convergencia con la base. Esto pone de manifiesto la importancia de llevar a cabo un estudio previo para seleccionar la base.

Dentro de la serie de bases aug-cc-pVXZ-33211, X= D, T, Q, 5 y 6, es necesario ir hasta el nivel quintuple zeta para llegar a la convergencia. La energía de interacción a nivel aug-cc-pVQZ-33211 dista de la obtenida a nivel aug-cc-pV5Z-33211 en  $0.94 \text{ cm}^{-1}$  para la geometría positiva. La diferencia mayor entre los resultados obtenidos con las bases quintuple zeta y la séxtuple zeta es de  $0.41 \text{ cm}^{-1}$ ; por tanto, tenemos que esperar convergencia dentro del límite de error establecido para el conjunto de funciones base aug-cc-pV5Z-33211. Comparando los resultados de este conjunto de funciones base con los obtenidos con la daug-cc-pV5Z-33211, podemos ver que no es necesario recurrir a esta base doblemente aumentada.

Para realizar el estudio de la base del complejo **He-HBr**<sup>7</sup> llevamos a cabo cálculos para dos geometrías lineales (He-HBr:  $R = 4.2 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ; He-BrH:  $R = 3.4 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 180^\circ$ ) y una geometría en configuración de T ( $R = 3.6609 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ). Las coordenadas están definidas del mismo modo que en los complejos anteriores. Con el fin de tener en cuenta los efectos relativistas para el átomo de *Br*, se hizo uso de bases con pseudopotenciales para este átomo. Los cálculos fueron realizados con los conjuntos de funciones base SDB-aug-cc-pVTZ y SDB-aug-cc-pVQZ (potenciales relativistas de Stuttgart-Dresden-Bonn)<sup>105</sup> para el átomo de Br, y manteniendo las correspondientes bases de Dunning para los átomos de H y He; con y sin funciones “*midbond*”.

La distancia internuclear HBr es mantenida fija en su valor promedio para el estado fundamental  $r_0$  ( $1.4375 \text{ \AA}$ ), obtenido del espectro de microondas.<sup>123</sup>

Los resultados se presentan en la Tabla III.

**Tabla III.** Estudio de la base para el He-HBr (valores en  $\text{cm}^{-1}$ ). Ver texto para la descripción de las diferentes geometrías.

Bases	He-BrH	He-HBr	Forma-T
aug-cc-pVDZ	-14.681	-21.013	13.651
aug-cc-pVTZ	-27.121	-25.043	-0.399
aug-cc-pVQZ	-32.328	-26.468	-5.623
aug-cc-pV5Z		-27.144	-7.859
aug-cc-pVDZ-33211	-35.783	-25.727	-7.822
aug-cc-pVTZ-33211	-36.094	-27.617	-8.523
aug-cc-pVQZ-33211	-35.729	-27.357	-9.098
aug-cc-pV5Z-33211		-27.514	-9.583
SDB-aug-cc-pVTZ	-29.23	-24.508	-0.034
SDB-aug-cc-pVTZ-33211	-36.866	-26.705	-7.922
SDB-aug-cc-pVQZ	-33.356	-26.192	-5.490
SDB-aug-cc-pVQZ-33211	-37.000	-27.104	-8.753

La presencia de funciones “*midbond*” acelera la convergencia con la base y es relevante hasta el nivel quíntuple zeta. La estabilidad relativa de las conformaciones lineales es alterada por la presencia de estas funciones; siendo la configuración He-BrH más estable que la configuración He-HBr para los conjuntos de funciones base aug-cc-pVTZ, aug-cc-pVQZ y aug-cc-pVXZ-33211, X= D, T, Q y 5, y más estable la configuración He-HBr que la He-BrH para la base aug-cc-pVDZ. En los cálculos realizados sin funciones midbond no llegamos a conseguir la convergencia.

Dentro de la serie aug-cc-pVXZ-33211, X= D, T, Q y 5, el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ-33211 ofrece unos resultados que presentan una diferencia mayor que  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  con respecto a los del conjunto de funciones base aug-cc-pV5Z-33211 para la conformación en forma de T. Por tanto, tenemos que esperar convergencia, dentro del límite de error establecido para el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ-33211.

Teniendo en cuenta las correcciones relativistas, vemos como una de las diferencias entre los resultados para el conjunto de funciones base SDB-aug-cc-pVQZ-33211 y el correspondiente sin correcciones relativistas aug-cc-pVQZ-33211 presenta un valor ligeramente mayor que el límite del error, con lo cual tenemos que tener en cuenta estas correcciones para obtener resultados adecuados. Vamos a realizar, por tanto, los cálculos con el conjunto de funciones base SDB-aug-cc-pVQZ-33211. También utilizaremos el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ-33211 con el fin de realizar una comparación entre los resultados obtenidos con y sin correcciones relativistas.

Para realizar el estudio de la base del complejo **He-HI**<sup>8</sup> hicimos cálculos para dos geometrías lineales (He-HI: R= 5.0 Å,  $\theta = 0^\circ$ ; He-IH: R = 4.0 Å,  $\theta = 180^\circ$ ); una geometría con configuración de T (R = 4.0 Å,  $\theta = 90^\circ$ ) y un punto con energía de interacción positiva (R = 4.0 Å,  $\theta = 0^\circ$ ). Las coordenadas están definidas del mismo modo que en los complejos anteriores. Con el fin de tener en cuenta los efectos relativistas para el átomo de I, se hizo uso de bases con pseudopotenciales para este átomo. Los cálculos fueron realizados con los conjuntos de funciones base SDB-aug-cc-pVTZ y SDB-aug-cc-pVQZ (potenciales relativistas de Stuttgart-Dresden-Bonn),<sup>105</sup> para el átomo de I, y manteniendo las bases de Dunning correspondientes para los átomos de H y He; con y sin funciones “*midbond*”.

La distancia internuclear HI es mantenida fija en su valor promedio para el estado fundamental  $r_0$  (1.60916 Å), obtenido del espectro de microondas.<sup>123</sup>

Los resultados se presentan en la Tabla IV.

**Tabla IV.** Estudio de la base para el He-HI. Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ .

Bases	He-IH	He-HI	Forma-T	Punto positivo
SDB-aug-cc-pVTZ	-25.263	-14.643	-2.878	12.817
SDB-aug-cc-pVQZ	-27.029	-14.908	-7.286	6.641
SDB-aug-cc-pVTZ-33211	-28.876	-15.168	-9.685	6.937
SDB-aug-cc-pVQZ-33211	-28.761	-15.279	-10.427	5.055

Al igual que en los casos anteriores, la presencia de funciones “*midbond*” acelera la convergencia con la base y es relevante incluso en el nivel cuádruple zeta. En los cálculos realizados sin funciones *midbond* no llegamos a conseguir la convergencia. La configuración lineal He-IH es más estable que la configuración He-HI para todos los conjuntos de funciones base. Los resultados obtenidos con la base SDB-aug-cc-pVTZ-33211 para la geometría del punto positivo y para la configuración en forma de T

presentan una diferencia mayor que  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  (límite impuesto al error) respecto a los obtenidos con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211. Considerando la magnitud de estas diferencias, podemos esperar convergencia dentro del límite de error para el conjunto de funciones base SDB-aug-cc-pVQZ-33211.

### 4.1.2 Superficies de Energía Potencial.

El ajuste de las energías de interacción para esta serie de complejos se realizó siguiendo el procedimiento descrito en el Apartado 3.2 para complejos de tres átomos. Las coordenadas  $R$  y  $\theta$  empleadas en este apartado son las mismas que las definidas en el apartado anterior.

Para el **He-HF**<sup>5</sup> se seleccionaron 110 geometrías dadas por ángulos de 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 90°, 120°, 135°, 150°, 165° y 180°; y distintas  $R$  entre 2.5 y 7 Å. Para cada una de estas geometrías se determinó la energía de interacción con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pV5Z-33211, seleccionada para este complejo (ver Apartado 4.1.1). Las energías de interacción correspondientes están dadas en la Tabla XL del Apéndice. Estas energías se ajustaron utilizando la función potencial dada por la Ecuación (27) del Apartado 3.2. Los valores de los parámetros finales se presentan en la Tabla V.

El ajuste de los valores ab initio está caracterizado por un error estándar de 0.0106  $\text{cm}^{-1}$  y un error máximo de 0.3235  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la geometría  $R= 6.0$  Å y  $\theta= 0^\circ$ .

Para esta superficie encontramos dos mínimos, el mínimo global tiene una energía de -43.844  $\text{cm}^{-1}$  y está localizado en la conformación lineal He-HF con el átomo de He a una distancia de 3.1662 Å respecto al centro de masas del HF. La superficie tiene un mínimo secundario para la conformación lineal He-FH, con el átomo de He a una distancia de 2.9989 Å con respecto al centro de masas del HF y con una energía de -26.169  $\text{cm}^{-1}$ . Un punto de silla, con una energía -16.882  $\text{cm}^{-1}$ , está localizado en  $R= 3.2277$  Å y  $\theta= 96.222^\circ$ ; esto da lugar a una barrera energética entre el mínimo global y el local de 26.962  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Tabla VI hacemos una comparación de nuestros resultados con los resultados previos para los tres puntos estacionarios de la superficie.

**Tabla V.** Valores finales de los parámetros del ajuste para el He-HF.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
$b_0$	13.35140347292370	$g_{12}$	-0.66202397351030
$b_1$	-0.09056257250910	$g_{13}$	-0.61187512997162
$b_2$	0.36222620495196	$g_{14}$	-0.19932910113773
$b_3$	0.10752025627937	$g_{15}$	0.02744036687153
$b_4$	-0.10729093395687	$g_{20}$	1.04324447891595
$b_5$	0.09867415096543	$g_{21}$	0.09402772497221
$d_0$	-2.53146116070142	$g_{22}$	0.20171778104736
$d_1$	0.07421267974884	$g_{23}$	0.16229578225988
$d_2$	-0.08276071628834	$g_{24}$	0.03785716244561
$d_3$	-0.01498993894000	$g_{25}$	-0.00646574608438
$d_4$	0.04330076241291	$g_{30}$	-0.10441433253613
$d_5$	-0.03802078606627	$g_{31}$	-0.00497315571833
$g_{00}$	4.57186377381132	$g_{32}$	-0.02153063761904
$g_{01}$	0.75361611194433	$g_{33}$	-0.01500658270722
$g_{02}$	0.72139454377371	$g_{34}$	-0.00145052999200
$g_{03}$	0.78271512913456	$g_{35}$	0.000000000000
$g_{04}$	0.29669542735975	$C_6^0$	-0.01401238000863
$g_{05}$	-0.02516881784584	$C_6^2$	0.00793751597814
$g_{10}$	-3.73235058315367	$C_7^1$	0.000000000000
$g_{11}$	-0.48875737093263	$C_7^3$	0.000000000000

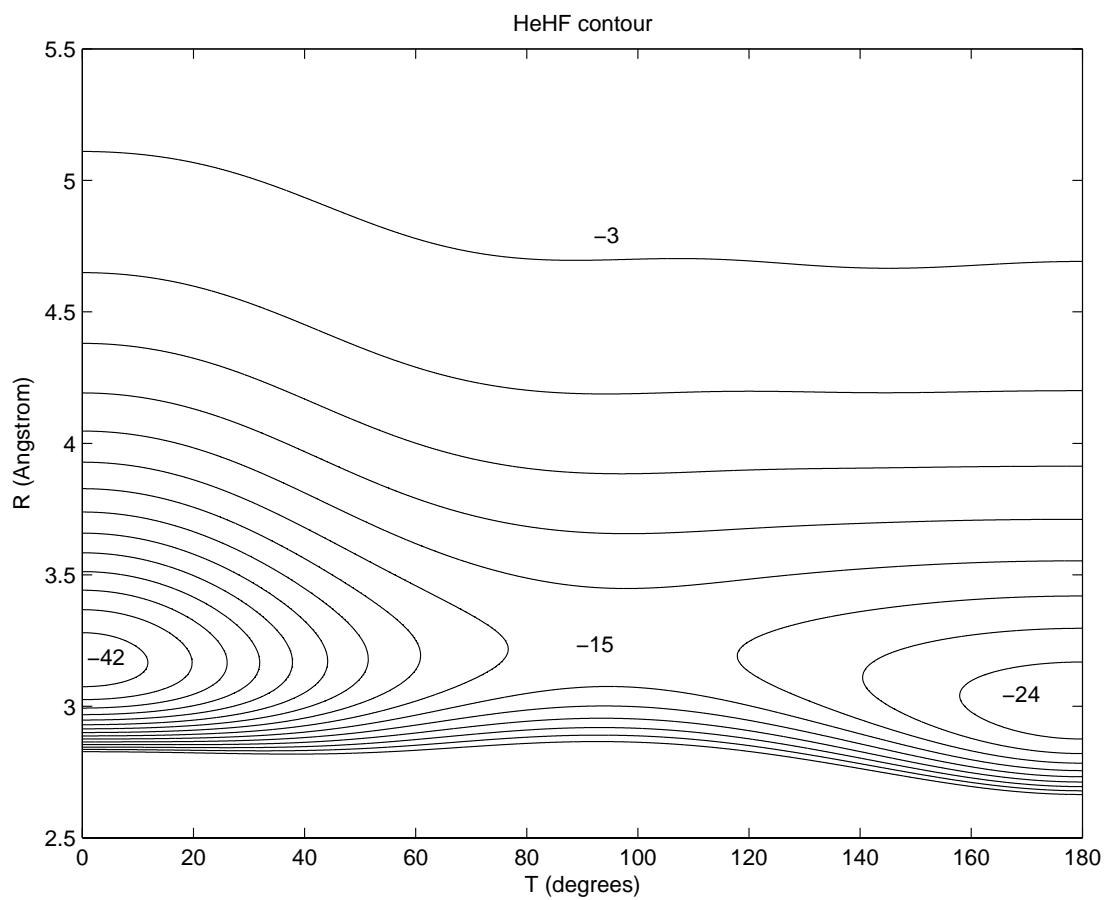
**Tabla VI.** Comparación con los resultados previos para los puntos estacionarios de la superficie.

	He-HF		He-FH		Punto de silla		
	R(Å)	E(cm <sup>-1</sup> )	R(Å)	E(cm <sup>-1</sup> )	R(Å)	θ (°)	E(cm <sup>-1</sup> )
<b>Este Trabajo.</b>	3.1662	-43.844	2.9989	-26.169	3.2277	96.222	-16.882
<b>HFD<sup>32</sup></b>	3.159	-33.119					
<b>Exp.<sup>35</sup></b>	3.11 ± 0.03	-24.0 ± 1.7					
<b>Exp.<sup>37</sup></b>	3.113 ± 0.001	-25.03 ± 0.02					
<b>SAPT<sup>41</sup></b>	3.2597	-39.68	2.9581	-36.13	3.2539	90.0	-19.028
<b>BCCD(T)<sup>44</sup></b>	3.1486	-43.70	2.9899	-25.88	3.2280	95.0	-16.7532

Nuestros resultados para los puntos estacionarios están muy próximos a los de cálculos teóricos realizados con BCCD(T)<sup>44</sup> y considerablemente alejados de los SAPT<sup>41</sup> y los experimentales.<sup>35,37</sup>

En la Fig. 2, realizamos una representación en curvas de nivel de la superficie de energía potencial, donde se aprecia claramente la ubicación de los mínimos y del punto de silla, y como está favorecida la configuración lineal He-HF, confiriendo una asimetría considerable a la superficie.

**Fig. 2** Representación de la superficie de energía potencial del He-HF, las curvas sucesivas distan entre ellas  $3 \text{ cm}^{-1}$ .



Para el **He-HCl**<sup>6</sup> se seleccionaron 116 geometrías dadas por ángulos de 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 120°, 150° y 180°; y distancias  $R$  comprendidas entre 3 y 8 Å. Las energías de interacción correspondientes se calcularon con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pV5Z-33211. Todos los resultados están dados en la Tabla XLI del Apéndice.

El ajuste se realizó utilizando la función potencial dada por la Ecuación (27) del Apartado 3.2 y está caracterizado por un error estándar de 0.0072 cm<sup>-1</sup> y un error máximo de 0.2037 cm<sup>-1</sup>. La geometría correspondiente a este error es  $R = 7.0000$  Å y  $\theta = 180^\circ$ . Los valores finales de los parámetros ajustables están expuestos en la Tabla VII.

Para esta superficie se encontraron dos mínimos. El mínimo global tiene una energía de -32.740 cm<sup>-1</sup> y está localizado en la configuración lineal He-ClH, con el átomo de He a una distancia de 3.3493 Å con respecto al centro de masas del HCl. La superficie tiene un mínimo local para la configuración lineal He-HCl, con el átomo de He a una distancia 3.8321 Å respecto al centro de masas del HCl y con una energía de -31.159 cm<sup>-1</sup>. El punto de silla, con una energía de -17.328 cm<sup>-1</sup> está localizado a  $R = 3.7777$  Å y  $\theta = 90^\circ$ , lo cual da una barrera energética entre el mínimo global y el mínimo local de 15.412 cm<sup>-1</sup>. En la Tabla VIII realizamos una comparación con resultados previos.

Nuestros resultados están próximos a los obtenidos con los métodos SAPT y CCSD(T)<sup>51</sup> y dan una estabilidad opuesta a la evaluada en otros estudios previos que también hicieron uso del método CCSD(T),<sup>50</sup> debido a una mala elección de la base (aug-cc-pVQZ) por parte de estos autores. La concordancia con las Ref. 30-31,47,49 es mala.

En la Fig. 3 realizamos una representación en curvas de nivel de dicha superficie.

**Tabla VII.** Valores de los parámetros para el ajuste del He-HCl.<sup>a</sup>

<b>Parámetro</b>	<b>valor</b>	<b>Parámetro</b>	<b>valor</b>
b <sub>0</sub>	13.32010238	g <sub>12</sub>	-1.21660466
b <sub>1</sub>	0.34286792	g <sub>13</sub>	-0.11149131
b <sub>2</sub>	0.29816363	g <sub>14</sub>	-0.26753161
b <sub>3</sub>	0.29425822	g <sub>15</sub>	-0.08211105
b <sub>4</sub>	-0.00934684	g <sub>20</sub>	0.68212733
b <sub>5</sub>	-0.03540720	g <sub>21</sub>	-0.08245550
d <sub>0</sub>	-2.10089330	g <sub>22</sub>	0.31177458
d <sub>1</sub>	0.01023381	g <sub>23</sub>	0.00000000
d <sub>2</sub>	-0.12817719	g <sub>24</sub>	0.05921384
d <sub>3</sub>	-0.01081582	g <sub>25</sub>	0.00955425
d <sub>4</sub>	0.02043170	g <sub>30</sub>	-0.05598598
d <sub>5</sub>	0.00698361	g <sub>31</sub>	0.00891702
g <sub>00</sub>	4.22760910	g <sub>32</sub>	-0.02776035
g <sub>01</sub>	-0.22438673	g <sub>33</sub>	0.00250968
g <sub>02</sub>	1.58886495	g <sub>34</sub>	-0.00434989
g <sub>03</sub>	0.31882907	g <sub>35</sub>	0.00000000
g <sub>04</sub>	0.39685627	C <sub>60</sub>	-0.00566357
g <sub>05</sub>	0.17984821	C <sub>62</sub>	-0.00313099
g <sub>10</sub>	-2.92257112	C <sub>71</sub>	0.00000000
g <sub>11</sub>	0.25162254	C <sub>73</sub>	0.00000000

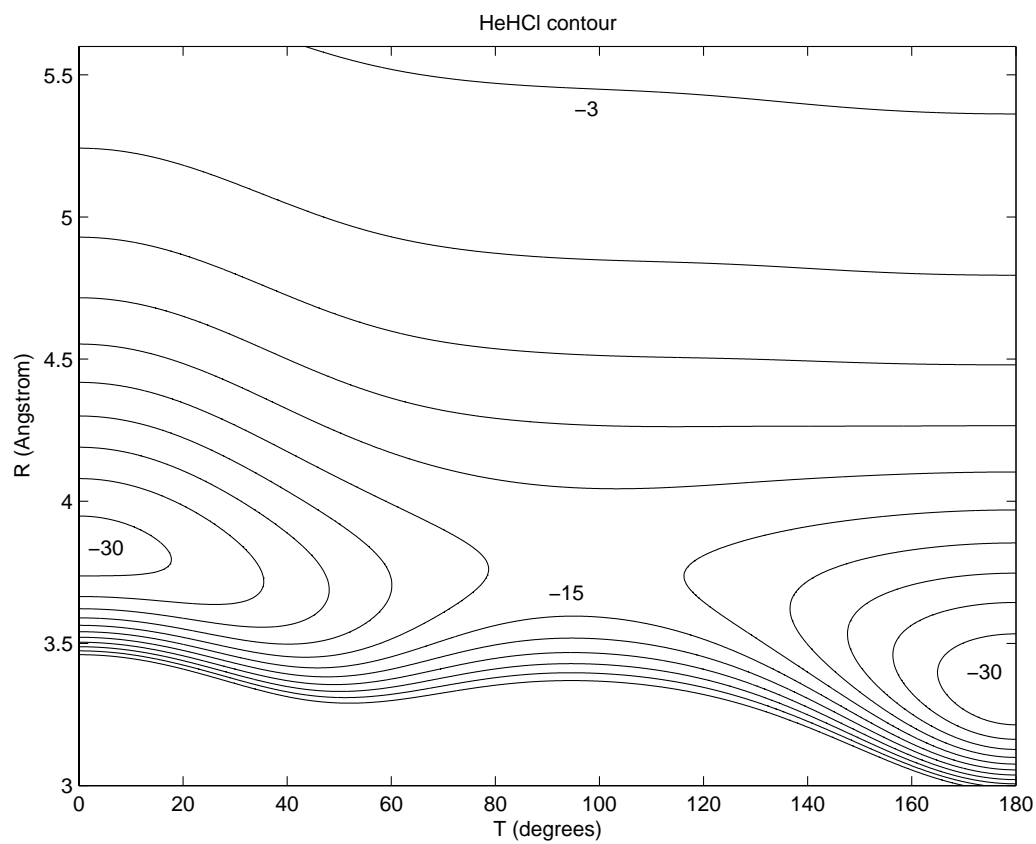
<sup>a</sup>Como se puede observar en los datos, cuatro de los términos de la función matemática no son necesarios para el correcto ajuste de los puntos, lo cual se indica con un valor 0 para el parámetro correspondiente.

**Tabla VIII.** Puntos estacionarios. Comparación con resultados previos.

	He-ClH		He-HCl		Punto de Silla		
	R(Å)	E(cm <sup>-1</sup> )	R(Å)	E(cm <sup>-1</sup> )	R(Å)	θ(°)	E(cm <sup>-1</sup> )
<b>Este trabajo</b>	3.3493	-32.740	3.8321	-31.159	3.7777	90.0	-17.328
<b>GK</b> <sup>47</sup>	3.307	-47.60					
<b><sup>a</sup>EP1</b> <sup>30-31</sup>	3.54	-15.5	3.92	-14.9	3.75	102.6	-11.3
<b><sup>a</sup>EP2</b> <sup>49</sup>	3.43	-32.8	3.88	-28.4	3.73	107.9	-21.2
<b>SAPT</b> <sup>51</sup>	3.35	-32.81	3.85	-30.79	3.79	94.1	-17.18
<b>CCSD(T)</b> <sup>51</sup>	3.38	-32.1	3.83	-30.8	3.84	90.0	-16.9
<b>CCSD(T)</b> <sup>50</sup>	3.38	-29.5	3.83	-30.1	3.84	90.0	-15.2
<b>Exp.</b> <sup>37</sup>	3.450	-25.0					

<sup>a</sup>Resultados obtenidos por Murdachaew et al.<sup>51</sup>

**Fig. 3** Representación de la superficie de energía potencial para el **He-HCl**. Las curvas sucesivas distan en  $3 \text{ cm}^{-1}$ .



Para el **He-HBr**<sup>7</sup> se ajustaron las energías de interacción obtenidas con los conjuntos de funciones base aug-cc-pVQZ-33211 y SDB-aug-cc-pVQZ-33211 y el método CCSD(T) para 137 geometrías intermoleculares a la función matemática dada por la Ecuación (27) del Apartado 3.2. Estas geometrías fueron seleccionadas para ángulos  $\theta$  de 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 150°, 165° y 180°; y distancias  $R$  entre 3.5 y 6.5 Å. Todos los resultados están dados en las Tablas XLII y XLIII del Apéndice.

El ajuste de los puntos obtenidos con el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ-33211 (SDB-aug-cc-pVQZ-33211) está caracterizado por un error estándar de 0.0094 (0.0047)  $\text{cm}^{-1}$  y un error máximo de 0.4326 (0.2317)  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al punto  $R = 3.6$  Å y  $\theta = 150^\circ$  ( $R = 6.5$  Å y  $\theta = 180^\circ$ ). En las Tablas IX y X damos los valores finales para los parámetros del ajuste.

Se encontraron dos mínimos para la superficie de energía potencial determinada con la base aug-cc-pVQZ-33211 (SDB-aug-cc-pVQZ-33211). El mínimo absoluto tiene una energía de -35.784 (-37.103)  $\text{cm}^{-1}$  y está localizado en la geometría lineal He-BrH con el átomo de He a una distancia de 3.4391 (3.4112) Å con respecto al centro de masas del HBr. El mínimo secundario se presenta para la configuración lineal He-HBr y está caracterizado por una distancia entre el átomo de He y el centro de masas del HBr de 4.1130 (4.1188) Å y por una energía de -27.982 (-27.663)  $\text{cm}^{-1}$ . También se localizó un punto de silla con una energía de -16.737 (-16.425)  $\text{cm}^{-1}$  y con unas coordenadas:  $R = 3.9819$  (3.9834) Å y  $\theta = 96.37$  (96.34)°. Esto nos da una barrera energética entre el mínimo global y local de 19.047 (20.678)  $\text{cm}^{-1}$ .

En la Fig. 4 realizamos una representación en curvas de nivel de dichas superficies.

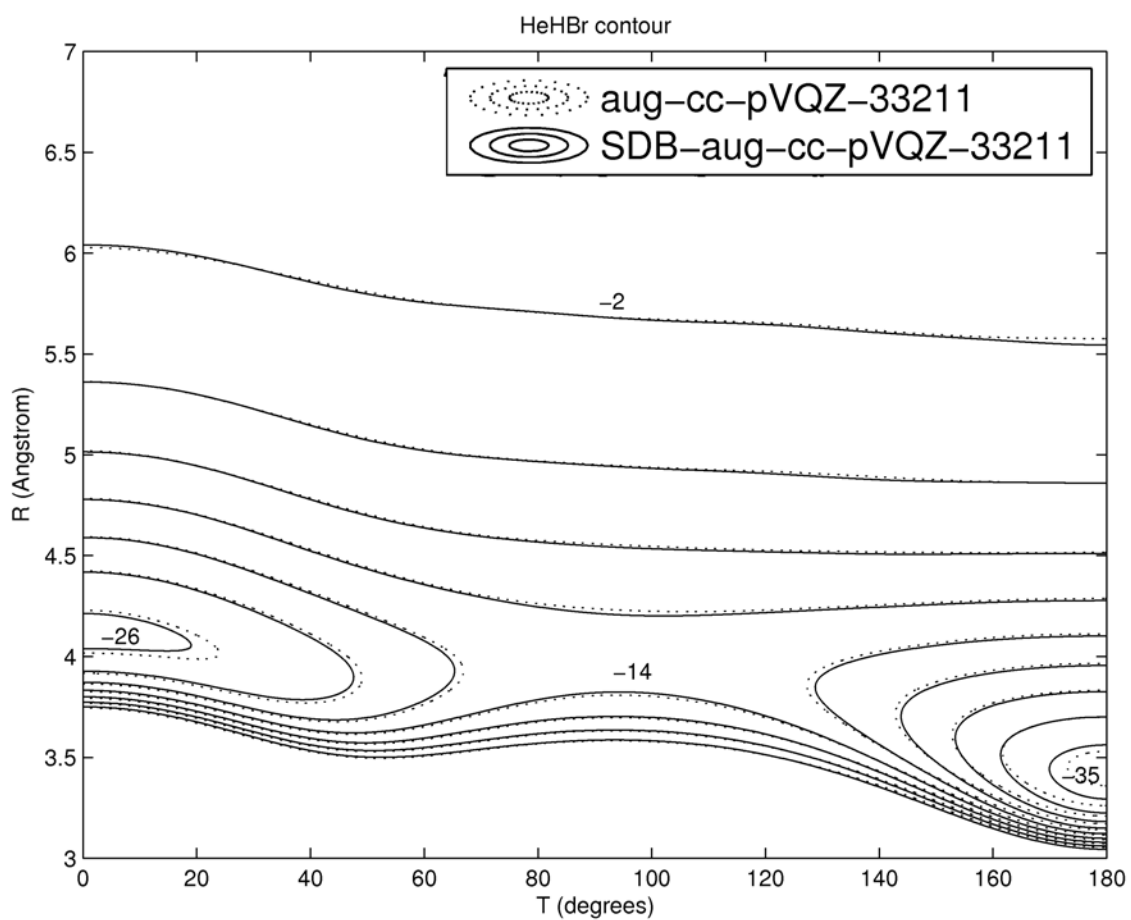
**Tabla IX.** Valores de los parámetros para el ajuste de la superficie del He-HBr calculada con la base aug-cc-pVQZ-33211.

Parámetro	valor	Parámetro	Valor
b <sub>0</sub>	13.33096294637905	g <sub>12</sub>	-0.50104952011247
b <sub>1</sub>	0.44562435724732	g <sub>13</sub>	-0.20394619560812
b <sub>2</sub>	0.51600371780694	g <sub>14</sub>	-0.12591236531447
b <sub>3</sub>	0.51684334118689	g <sub>15</sub>	-0.16495241521079
b <sub>4</sub>	-0.04825590170485	g <sub>20</sub>	0.67981647336581
b <sub>5</sub>	0.11054785381833	g <sub>21</sub>	0.00321474800414
d <sub>0</sub>	-2.03788272661087	g <sub>22</sub>	0.13498317892816
d <sub>1</sub>	-0.02457690291689	g <sub>23</sub>	0.02832543994738
d <sub>2</sub>	-0.10995773310686	g <sub>24</sub>	0.01251733759572
d <sub>3</sub>	-0.05524181073876	g <sub>25</sub>	0.03584959143424
d <sub>4</sub>	0.02575454458922	g <sub>30</sub>	-0.05318208410888
d <sub>5</sub>	-0.02825031690194	g <sub>31</sub>	0.00137461149647
g <sub>00</sub>	4.67547225354662	g <sub>32</sub>	-0.01207033647189
g <sub>01</sub>	0.30309432905619	g <sub>33</sub>	-0.00068533280442
g <sub>02</sub>	0.58850310399463	g <sub>34</sub>	0.00034674003555
g <sub>03</sub>	0.44309044024967	g <sub>35</sub>	-0.00285748808056
g <sub>04</sub>	0.28312116312087	C <sub>6</sub> <sup>0</sup>	-4.68792547146326
g <sub>05</sub>	0.27431745820315	C <sub>6</sub> <sup>2</sup>	-2.04238344492233
g <sub>10</sub>	-3.06504322546575	C <sub>7</sub> <sup>1</sup>	-0.08235014304031
g <sub>11</sub>	-0.10392537315400	C <sub>7</sub> <sup>3</sup>	-0.22290984073706

**Tabla X.** Valores de los parámetros para el ajuste de la superficie del He-HBr calculada con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211.

Parámetro	valor	Parámetro	Valor
$b_0$	13.389610799159	$g_{12}$	0.746535010188
$b_1$	0.524091825535	$g_{13}$	-0.531871910461
$b_2$	0.851082514198	$g_{14}$	-0.345678532980
$b_3$	0.280259558185	$g_{15}$	0.090918816992
$b_4$	0.275185409402	$g_{20}$	0.637568549808
$b_5$	-0.224208308256	$g_{21}$	-0.020484094623
$d_0$	-2.039697201455	$g_{22}$	-0.148746579592
$d_1$	-0.029313071712	$g_{23}$	0.103244893893
$d_2$	-0.093216954967	$g_{24}$	0.075891728285
$d_3$	-0.027635075041	$g_{25}$	-0.031802305582
$d_4$	-0.064847358666	$g_{30}$	-0.049851078574
$d_5$	0.062929310818	$g_{31}$	0.002751241046
$g_{00}$	4.404601847646	$g_{32}$	0.010627371755
$g_{01}$	0.050846483162	$g_{33}$	-0.006629026827
$g_{02}$	-1.270755306096	$g_{34}$	-0.006071430979
$g_{03}$	0.912749039267	$g_{35}$	0.003520180843
$g_{04}$	0.557309473281	$C_6^0$	-425.239879082696
$g_{05}$	-0.076662339377	$C_6^2$	-320.525651759542
$g_{10}$	-2.879668513147	$C_7^1$	23.467575642035
$g_{11}$	0.031420907580	$C_7^3$	29.052464149358

**Fig. 4** Representación de las superficies de energía potencial para el **He-HBr** obtenidas con las bases aug-cc-pVQZ-33211 y SDB-aug-cc-pVQZ-33211. Las curvas sucesivas distan en  $3 \text{ cm}^{-1}$ .



Para el **He-HI**<sup>8</sup> se ajustaron 94 energías de interacción obtenidas con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211 y el método CCSD(T) a la función matemática dada por la Ecuación (27) del Apartado 3.2. Estas geometrías fueron seleccionadas para ángulos  $\theta$  de 0°, 15°, 30°, 45°, 60°, 75°, 90°, 105°, 120°, 135°, 150°, 165° y 180°; y distancias  $R$  entre 3.5 y 6.5 Å. Todos los resultados están dados en la Tabla XLIV del Apéndice.

El ajuste de las energías de interacción obtenidas está caracterizado por un error estándar de 0.0044 cm<sup>-1</sup> y un error máximo de 0.1771 cm<sup>-1</sup> perteneciente a la geometría dada por  $R = 6.5$  Å y  $\theta = 180^\circ$ . En la Tabla XI damos los valores finales para los parámetros del ajuste.

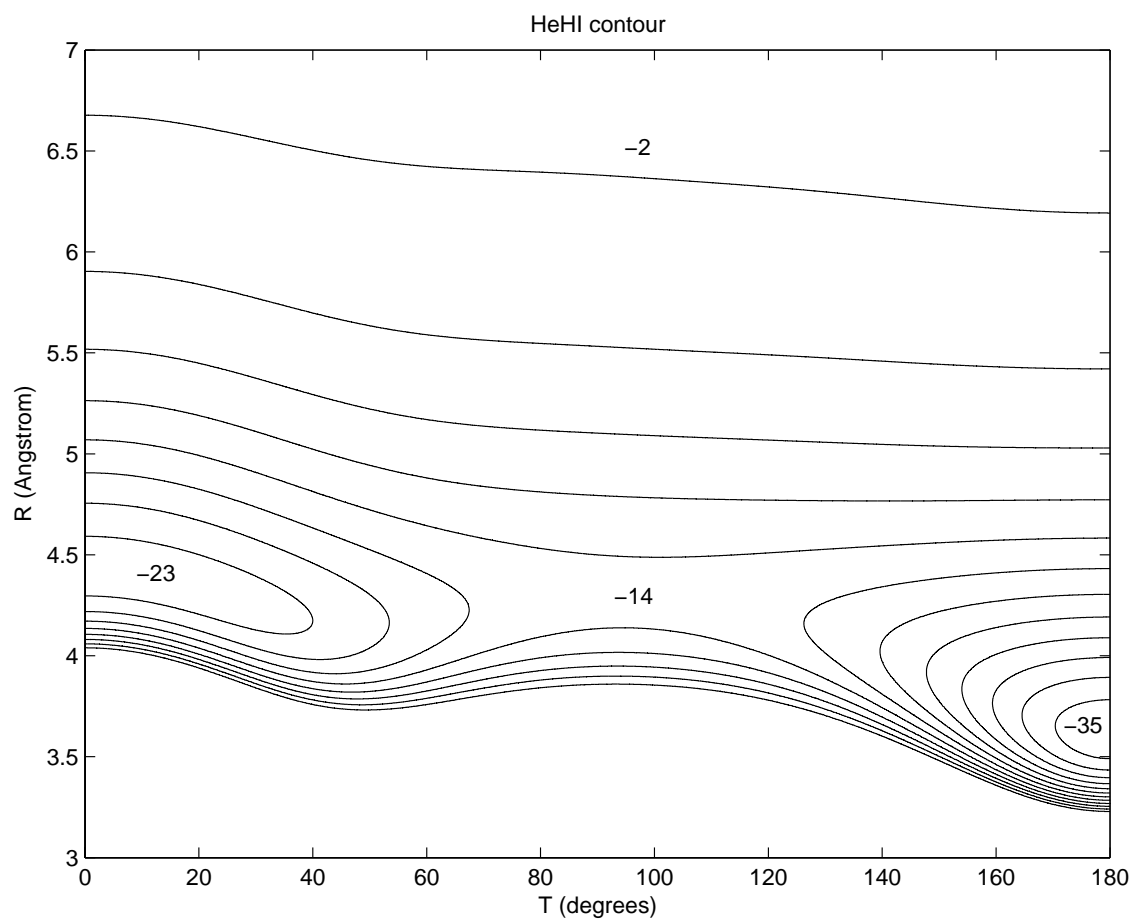
La superficie presenta dos mínimos lineales. El mínimo global tiene una energía de -37.286 cm<sup>-1</sup> y está localizado en la geometría He-IH con el átomo de He a una distancia de 3.6173 Å con respecto al centro de masas del HI. El mínimo secundario se presenta para la configuración He-HI y está caracterizado por una distancia entre el átomo de He y el centro de masas del HI de 4.4242 Å y por una energía de -24.522 cm<sup>-1</sup>. También se localizó un punto de silla con una energía de -15.002 cm<sup>-1</sup> y dado por las coordenadas:  $R = 4.2894$  Å y  $\theta = 96.15^\circ$ . Esto nos da una barrera energética entre el mínimo global y local de 22.283 cm<sup>-1</sup>.

En la Fig.5 realizamos una representación en curvas de nivel de dicha superficie.

**Tabla XI.** Valores finales de los parámetros del ajuste para el He-HI.

<b>Parámetro</b>	<b>valor</b>	<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
$b_0$	13,77680312212370	$g_{12}$	-1,13567667813729
$b_1$	1,09516278735530	$g_{13}$	-0,02173531845731
$b_2$	0,43893549114962	$g_{14}$	-0,06379612815286
$b_3$	0,29273785580042	$g_{15}$	-0,14337194754809
$b_4$	0,22489823452321	$g_{20}$	0,51767160167380
$b_5$	0,01884645315409	$g_{21}$	-0,43874353961566
$d_0$	-1,95917818020985	$g_{22}$	0,28051197352296
$d_1$	0,01044076106033	$g_{23}$	-0,03272967214114
$d_2$	-0,13163533552139	$g_{24}$	0,02527192342514
$d_3$	-0,01985609400111	$g_{25}$	0,02213940620410
$d_4$	-0,02282050032525	$g_{30}$	-0,03883423071473
$d_5$	-0,00142370967176	$g_{31}$	0,03507004765517
$g_{00}$	3,92366153452260	$g_{32}$	-0,02400829677570
$g_{01}$	-2,93020900212614	$g_{33}$	0,00548507329147
$g_{02}$	1,51966244388415	$g_{34}$	-0,00276067359680
$g_{03}$	0,31374018878722	$g_{35}$	-0,00100825175378
$g_{04}$	0,01585853962332	$C_6^0$	-96,88841357657070
$g_{05}$	0,29339233311053	$C_6^2$	-84,03843733441950
$g_{10}$	-2,44433335620017	$C_7^1$	8,79034501347071
$g_{11}$	1,94611814587643	$C_7^3$	17,14558786962960

**Fig. 5** Representación de la superficie de energía potencial para el **He-HI**, las curvas sucesivas distan en  $3 \text{ cm}^{-1}$ .



### 4.1.3 Espectro rovibracional.

El cálculo de los niveles rovibracionales para estos complejos se realizó de acuerdo con los dos procedimientos descritos en el Apartado 3.3 para complejos de tres átomos.

Para el **He-HF**<sup>5</sup> y su especie deuterada los resultados de los niveles rovibracionales están expuestos y comparados en la Tabla XII.

Los distintos niveles se denotan mediante los números cuánticos  $(J, K_a, K_c)$ , en el sentido usual de notación del rotor asimétrico  $J_{K_a, K_c}$ .  $K_a$  y  $K_c$  representan la proyección del momento angular total (cuantificado por  $J$ ) sobre los ejes  $a$  y  $c$ .

**Tabla XII.** Niveles rovibracionales para el **He-HF**, dados por el conjunto de números cuánticos  $(J, K_a, K_c)$ . Todos los resultados están en  $\text{cm}^{-1}$ .

	nivel	Este trabajo TRIATOM	Este trabajo BOUND	LC- RAMP <sup>34</sup>	ISE <sup>39</sup>	SAPT <sup>42</sup>	L-J(m,6) <sup>37</sup>
<b>He-HF</b>	(0,0,0)	-6.716	-6.720	-6.393	-7.349	-7.380	-7.347
	(1,0,1)	-5.964	-5.968	-5.632	-6.574	-6.608	-6.572
	(2,0,2)	-4.484	-4.487	-4.128	-5.045	-5.085	-5.043
	(3,0,3)	-2.326	-2.233	-1.924	-2.814	-2.861	-2.812
	(4,0,4)				0.003	-0.040	0.011
<b>He-DF</b>	(0,0,0)					-7.501	-7.517
	(1,0,1)					-6.731	-6.743
	(2,0,2)					-5.212	-5.216
	(3,0,3)					-2.991	-2.984
	(4,0,4)					-0.173	-0.153

Podemos observar como hay una excelente concordancia entre los niveles calculados con TRIATOM<sup>111</sup> y BOUND<sup>112</sup> y como éstos están en buen acuerdo con los niveles calculados en la Ref. 34 . La energía de disociación  $D_0$  del complejo toma un valor de  $6.7 \text{ cm}^{-1}$ .

Para el  $\text{He-HCl}^6$  sólo se determinaron los niveles rovibracionales con el programa TRIATOM,<sup>111</sup> siendo también calculados para las especies isotópicas He-DCl y  $\text{He-H}^{37}\text{Cl}$ . Todos los resultados están expuestos y comparados en la Tabla XIII. Los distintos niveles se denotan por los número cuánticos  $(J, K_a, K_c)$ , en el sentido usual de notación del rotor asimétrico  $J_{K_a, K_c}$ .

**Tabla XIII.** Niveles energéticos en  $\text{cm}^{-1}$ , denotados con los números cuánticos  $(J, K_a, K_c)$ . Comparación con resultados previos.

	Nivel	Este trabajo	SAPT <sup>51</sup>	Exp. <sup>37</sup>
<b>He-HCl</b>	(0,0,0)	-8.3724	-7.7438	-10.1172
	(1,0,1)	-7.8293	-7.2067	-9.4975
	(2,0,2)	-6.7515	-6.1410	-8.2677
	(3,0,3)	-5.1563	-4.5657	-6.4482
	(4,0,4)	-3.0744	-2.5143	-4.0752
	(5,0,5)	-0.5605	-0.0506	-1.2117
	(6,0,6)	2.3621	2.6577	1.9940
<b>He-DCl</b>	(0,0,0)	-8.5307		
	(1,0,1)	-7.9880		
	(2,0,2)	-6.9108		
	(3,0,3)	-5.3163		
	(4,0,4)	-3.2338		
	(5,0,5)	-0.7150		
	(6,0,6)	2.1289		
<b>He-H<sup>37</sup>Cl</b>	(0,0,0)	-8.3991		-10.1467
	(1,0,1)	-7.8584		-9.5297
	(2,0,2)	-6.7852		-8.3053
	(3,0,3)	-5.1968		-6.4936
	(4,0,4)	-3.1234		-4.1301
	(5,0,5)	-0.6182		-1.2768
	(6,0,6)	2.2023		1.9930

Los resultados son muy similares a los obtenidos con SAPT,<sup>51</sup> pero más próximos a los experimentales que éstos.

La superficie de energía potencial calculada predice una  $D_0$  de  $8.372 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Tabla XIV presentamos las transiciones para el espectro rotacional del He-HCl, He-DCl y  $\text{He-H}^{37}\text{Cl}$ . Estas transiciones corresponden al número cuántico vibracional de van der Waals  $\nu_{\text{vdW}} = 0$ . Los valores de las frecuencias están muy próximos a los valores obtenidos con SAPT<sup>51</sup> y difieren considerablemente de los resultados experimentales.<sup>37</sup>

**Tabla XIV.** Transiciones rotacionales (MHz,  $v_{\text{vdW}} = 0$ ) del He-HCl y algunas de sus especies isotópicas. Comparación con resultados previos.<sup>a</sup>

	$J'_{K_a' K_c'} \leftarrow J''_{K_a'' K_c''}$	Este trabajo	SAPT <sup>51</sup>	Exp. <sup>37</sup>
<b>He-HCl</b>	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	16280.81	16101.85	18578.14
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	32314.01	31948.88	36868.48
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	47822.90	47226.31	54547.24
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	62414.21	61499.42	71140.75
<b>He-DCI</b>	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	16269.06		
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	32293.40		
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	47803.59		
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	62432.50		
<b>He-H<sup>37</sup>Cl</b>	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	16209.30		18497.19
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	32171.99		36706.59
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	47619.24		54313.40
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	58857.39		70855.95

<sup>a</sup>Calculadas a partir de los niveles energéticos.

Para el **He-HBr**<sup>7</sup> se determinaron los niveles rovibracionales con el programa TRIATOM<sup>111</sup> para las dos superficies de energía potencial, obtenidas con las bases aug-cc-pVQZ-33211 y SDB-aug-cc-pVQZ-33211. Los niveles rovibracionales fueron también calculados para las especies isotópicas He-DBr y He-H<sup>81</sup>Br. Todos los resultados están expuestos en la Tabla XV. Los distintos niveles se denotan por los número cuánticos (J,K<sub>a</sub>,K<sub>c</sub>).

**Tabla XV.** Niveles energéticos en cm<sup>-1</sup>, denotados con los números cuánticos (J,K<sub>a</sub>,K<sub>c</sub>). Los valores entre paréntesis corresponden a los niveles obtenidos a partir de la superficie de energía potencial determinada con la base aug-cc-pVQZ-33211.

Nivel	He-HBr	He-DBr	He-H <sup>81</sup> Br
(0,0,0)	-7.5657 (-8.2664)	-8.1674 (-10.6866)	-7.5725 (-8.2702)
(1,0,1)	-6.8643 (-7.7393)	-7.4714 (-10.1453)	-6.8718 (-7.7461)
(2,0,2)	-5.4706 (-6.6940)	-6.0876 (-9.0679)	-5.4794 (-6.7018)
(3,0,3)	-3.4026 (-5.1311)	-4.0329 (-7.4608)	-3.4134 (-5.1373)
(4,0,4)	-0.6881 (-3.0570)	-1.3326 (-5.3341)	-0.7015 (-3.0582)
(5,0,5)	20.9760 (14.6528)	20.3887 (12.6068)	20.9454 (14.6327)

Los niveles energéticos determinados usando una u otra superficie de energía potencial difieren considerablemente, poniendo de manifiesto la importancia de la elección de una base adecuada en la determinación de la superficie de energía potencial intermolecular.

La superficie de energía potencial calculada con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211 predice una D<sub>0</sub> de 7.5657 cm<sup>-1</sup>

En la Tabla XVI presentamos las transiciones para el espectro rotacional del He-HBr, el He-DBr y el He-H<sup>81</sup>Br, con el número cuántico vibracional de van der Waals, v<sub>vdw</sub>, igual a 0.

**Tabla XVI.** Transiciones rotacionales (MHz,  $v_{vdW} = 0$ ) del He-HBr y sus especies isotópicas, obtenidas a partir del potencial ab initio.<sup>a</sup>

$J'_{Ka' Kc'} \leftarrow J''_{Ka'' Kc''}$	He-HBr	He-DBr	He-H <sup>81</sup> Br
1 <sub>01</sub> ← 0 <sub>00</sub>	21027.44	20865.56	21006.46
2 <sub>02</sub> ← 1 <sub>01</sub>	41782.08	41485.29	41743.11
3 <sub>03</sub> ← 2 <sub>02</sub>	61997.09	61598.36	61937.13
4 <sub>04</sub> ← 3 <sub>03</sub>	81378.67	80952.97	81300.73

<sup>a</sup>Calculadas usando los niveles energéticos determinados a partir de la superficie obtenida con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211.

Para el **He-HI**<sup>8</sup> se determinaron los niveles rovibracionales con el programa TRIATOM<sup>111</sup>. Los niveles rovibracionales fueron también calculados para la especie isotópica He-DI. Todos los resultados están expuestos en la Tabla XVII.

**Tabla XVII.** Niveles energéticos en  $\text{cm}^{-1}$ , denotados con los números cuánticos (J,K<sub>a</sub>,K<sub>c</sub>).

	Nivel	Valor
<b>He-HI</b>	(0,0,0)	-7.4463
	(1,0,1)	-7.0427
	(2,0,2)	-6.2403
	(3,0,3)	-5.0492
	(4,0,4)	-3.4866
	(5,0,5)	-1.5794
	(6,0,6)	0.6236
<b>He-DI</b>	(0,0,0)	-7.6311
	(1,0,1)	-7.2239
	(2,0,2)	-6.4146
	(3,0,3)	-5.2138
	(4,0,4)	-3.6394
	(5,0,5)	-1.7174
	(6,0,6)	0.6227

La superficie de energía potencial calculada predice una  $D_0$  de  $7.4463 \text{ cm}^{-1}$

En la Tabla XVIII presentamos las transiciones para el espectro rotacional del He-HI y el He-DI. Estas transiciones corresponden al número cuántico vibracional de van der Waals  $\nu_{\text{vdW}} = 0$ .

**Tabla XVIII.** Transiciones rotacionales (MHz,  $v_{\text{vdW}} = 0$ ) del He-HI y algunas de sus especies isotópicas, obtenidas a partir del potencial ab initio.<sup>a</sup>

	$J'_{K_a' K_c'} \leftarrow J''_{K_a'' K_c''}$	Valor
<b>He-HI</b>	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	12099.63
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	24055.35
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	35708.28
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	46845.58
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	57176.43
<b>He-DI</b>	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	12207.55
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	24262.21
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	35999.08
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	47199.33
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	57620.12

<sup>a</sup>Calculadas a partir de los niveles energéticos.

## 4.2 Resultados para el Ne-HCl.

### 4.2.1 Selección de la base.

Para llevar a cabo la selección de la base en el complejo **Ne-HCl**<sup>9</sup> se realizaron cálculos de la energía de interacción para tres geometrías correspondientes a los puntos estacionarios de la superficie de energía potencial calculada por Hutson<sup>58</sup> ( $R = 3.7752 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ;  $R = 3.6609 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 90^\circ$ ; y  $R = 3.4352 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 180^\circ$ ). Las coordenadas están definidas de igual modo que en los complejos precedentes. La distancia HCl se mantiene fija en su promedio vibracional para el estado fundamental ( $r_0 = 1.2838 \text{ \AA}$ ), obtenido a partir de su espectro de microondas.<sup>123</sup> El estudio de la base se realizó de acuerdo con el procedimiento general descrito en el Apartado 3.1 para complejos de tres átomos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XIX.

**Tabla XIX.** Estudio de la base para el Ne-HCl (valores en  $\text{cm}^{-1}$ ). Ver texto para la descripción de las diferentes geometrías.

Bases	Ne-HCl	Ne-ClH	Forma-T
aug-cc-pVDZ	-31.44	-21.46	-3.34
aug-cc-pVTZ	-55.15	-48.30	-25.23
aug-cc-pVQZ	-60.06	-57.23	-34.26
aug-cc-pV5Z	-64.66	-60.89	-38.49
aug-cc-pV6Z	-65.72	-62.81	
aug-cc-pVDZ-33211	-51.74	-66.83	-46.49
aug-cc-pVTZ-33211	-59.21	-64.07	-42.31
aug-cc-pVQZ-33211	-64.01	-64.14	-41.76
aug-cc-pV5Z-33211	-65.91	-64.67	-41.74
aug-cc-pV5Z-33221	-65.96	-64.79	-41.86
aug-cc-pV6Z-33211	-66.13	-64.77	
daug-cc-pVDZ-33211	-55.95	-69.67	-48.51
daug-cc-pVTZ-33211	-63.38	-66.44	-43.50
daug-cc-pVQZ-33211	-65.65	-64.79	-41.91
daug-cc-pV5Z-33211	-66.17	-64.88	-41.93

Con el fin de analizar los resultados, tomamos un límite de error de  $1 \text{ cm}^{-1}$ . La presencia de funciones “*midbond*” acelera la convergencia con la base, y es relevante hasta el nivel quíntuple zeta. La estabilidad relativa de las conformaciones lineales es alterada por la presencia de las funciones “*midbond*”. Dentro de la serie aug-cc-pVXZ-33211, X = D, T, Q, 5 y 6, es necesario ir hasta el nivel quíntuple zeta para encontrar la convergencia, dado que la diferencia entre los resultados obtenidos con esta base y la base aug-cc-pVQZ-33211 es de  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  para la geometría lineal Ne-HCl y la diferencia respecto al resultado obtenido con el conjunto de funciones base aug-cc-pV6Z-33211 es menor que  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Si comparamos estos resultados con los obtenidos con la base daug-cc-pV5Z-33211 vemos que no es necesario recurrir a esta base doblemente aumentada. También realizamos cálculos a nivel quíntuple zeta, aumentando la base con la serie de funciones “*midbond*” 3s3p2d2f1g (33221)<sup>124</sup> pero, como podemos comprobar, las diferencias respecto a los cálculos realizados con la base análoga aumentada con la serie de funciones “*midbond*” 33211 son insignificantes. Hay que destacar que para este complejo la estabilidad relativa de las configuraciones lineales cambia según el conjunto de funciones base aumentado con funciones “*midbond*” que utilizemos. Sólo a partir del nivel quíntuple zeta los resultados son consistentes con los experimentales.

Vamos por tanto a realizar la evaluación de la superficie de energía potencial con la base aug-cc-pV5Z-33211.

#### 4.2.2 Superficie de Energía Potencial.

Se realizaron cálculos de energía de interacción para 114 geometrías. Estos puntos fueron seleccionados para ángulos  $\theta$  de  $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $75^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $150^\circ$  y  $180^\circ$ ; y distancias  $R$  entre 2.5 y 8 Å. Todos los resultados están dados en la Tabla XLV del Apéndice.

Las energías de interacción, calculadas con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pV5Z-33211 fueron ajustadas a la función analítica dada por la Ecuación (27) y de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.2 para complejos de tres átomos. La superficie de energía potencial obtenida reproduce todos los valores *ab initio* menores de  $50 \text{ cm}^{-1}$  con un error estándar de  $0.018 \text{ cm}^{-1}$  y un máximo error de  $0.440 \text{ cm}^{-1}$  para el punto  $R = 7.00 \text{ Å}$  y  $\theta = 180^\circ$ . En la Tabla XX se presentan los valores finales de los parámetros.

**Tabla XX.** Valores finales de los parámetros para el ajuste del Ne-HCl.

Parámetro	Valor	Parámetro	valor
$b_0$	2.1233	$g_{12}$	-1.1743
$b_1$	-0.010042	$g_{13}$	-0.087452
$b_2$	0.12671	$g_{14}$	-0.28782
$b_3$	-0.002101	$g_{15}$	-0.035462
$b_4$	-0.015888	$g_{20}$	0.75601
$b_5$	-0.00040393	$g_{21}$	-0.12657
$d_0$	14.069	$g_{22}$	0.29954
$d_1$	0.3879	$g_{23}$	-0.0082937
$d_2$	0.38524	$g_{24}$	0.064198
$d_3$	0.22516	$g_{25}$	0.000173555
$d_4$	-0.0019965	$g_{30}$	-0.062263
$d_5$	-0.0070528	$g_{31}$	0.012664
$g_{00}$	4.6353	$g_{32}$	-0.026569
$g_{01}$	-0.48194	$g_{33}$	0.0034272
$g_{02}$	1.5509	$g_{34}$	-0.0047798
$g_{03}$	0.29586	$g_{35}$	0.0005859
$g_{04}$	0.42748	$C_{60}$	-0.0035717
$g_{05}$	0.10373	$C_{62}$	-0.0016145
$g_{10}$	-3.2242	$C_{71}$	$2.159 \cdot 10^{-5}$
$g_{11}$	0.43473	$C_{73}$	$7.0944 \cdot 10^{-5}$

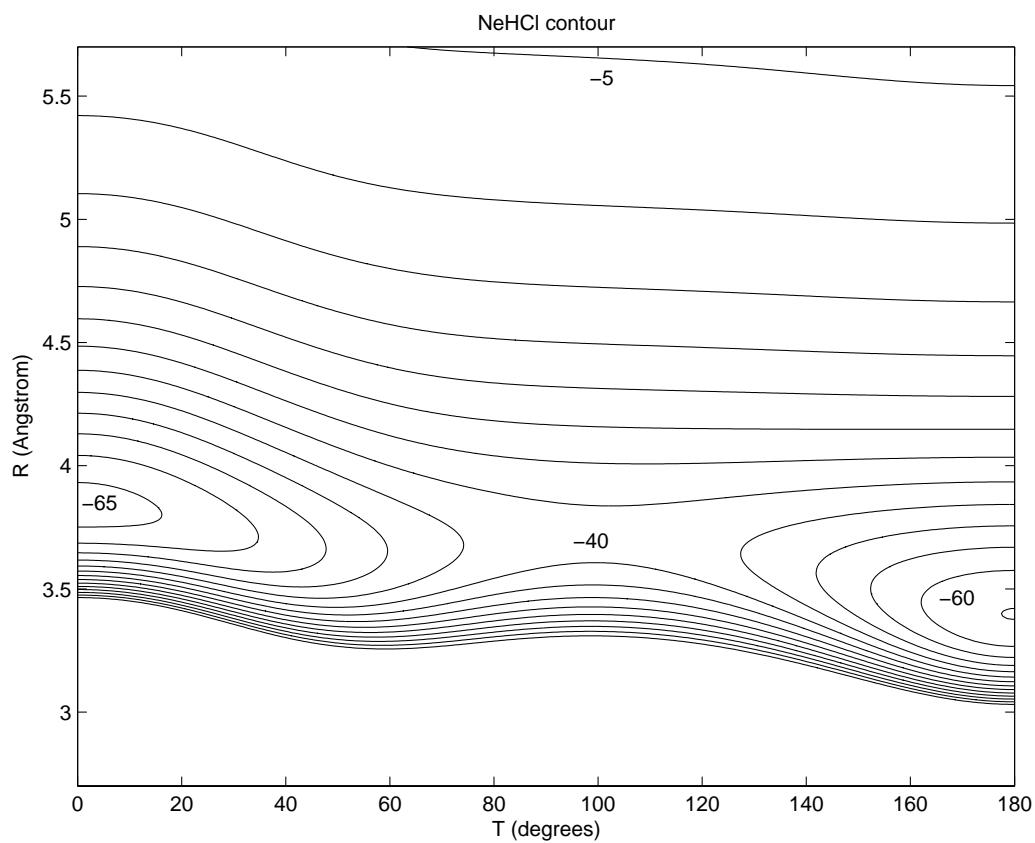
El mínimo absoluto está caracterizado por una energía de  $-66.85 \text{ cm}^{-1}$  y se presenta para la configuración lineal Ne-HCl con el átomo de Ne a una distancia de  $3.833 \text{ \AA}$  respecto al centro de masas del HCl. La superficie tiene un mínimo secundario en la configuración lineal Ne-ClH con el átomo de Ne a una distancia de  $3.398 \text{ \AA}$  con respecto al centro de masas del HCl y con una energía de  $-65.10 \text{ cm}^{-1}$ . El punto de silla está localizado a  $R= 3.709 \text{ \AA}$  y  $\theta= 100.18^\circ$ . En la Tabla XXI se realiza una comparación con los resultados previos disponibles.

**Tabla XXI.** Puntos estacionarios, comparación con resultados previos.

	Ne-HCl		Ne-ClH		Punto de silla	
	R( $\text{\AA}$ )	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	R( $\text{\AA}$ )	E ( $\text{cm}^{-1}$ )	R( $\text{\AA}$ )	$\theta$
<b>Este trabajo</b>	3.833	-66.85	3.398	-65.10	3.709	100.18
<b>Emp. M4<sup>55</sup></b>	3.790	-67.36	3.511	-56.02		
<b>Emp. M5<sup>55</sup></b>	3.764	-68.22	3.515	-53.50		
<b>Emp.<sup>58</sup></b>	3.775	-64.26	3.4352	-56.83		
<b>Teór.<sup>60</sup></b>	3.87	-58.99	3.41	-61.55		

Nuestros resultados mejoran determinaciones previas, realizadas utilizando potenciales empíricos<sup>55,58</sup> y están de acuerdo sólo cualitativamente con ellas. Se encuentra concordancia en la estabilidad relativa de las configuraciones lineales, siendo la configuración Ne-HCl siempre más estable,<sup>55,58</sup> pero nuestro potencial presenta un mínimo secundario más profundo y es menos anisotrópico. Considerando la calidad de los resultados obtenidos con el método CCSD(T) y las bases de Dunning en numerosos estudios realizados,<sup>77-79</sup> podemos concluir que los potenciales empíricos necesitan ser revisados. La energía de disociación  $D_e$  que obtenemos está próxima a la determinada por Hutson para la superficie del primer nivel excitado del HCl ( $v=1$ ), ( $64 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>58</sup> La comparación con los resultados de la Ref. 60, obtenidos con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pVTZ-332, claramente muestra que esta base no es adecuada para el estudio de este complejo. En la Fig. 6 se realiza una representación del potencial.

**Fig. 6** Representación de la superficie de energía potencial para el Ne-HCl. Las curvas sucesivas distan en  $5 \text{ cm}^{-1}$ .



### 4.2.3 Evaluación del espectro rovibracional.

Los espectros rovibracionales para el Ne-HCl, Ne-DCl y Ne-H<sup>37</sup>Cl fueron evaluados usando el procedimiento general descrito en la sección 3.3 para complejos de tres átomos e implementado en el programa TRIATOM.<sup>111</sup> Las frecuencias vibracionales y niveles energéticos obtenidos están listados en la Tabla XXII, donde se comparan con resultados previos. Los niveles energéticos vienen especificados por los números cuánticos (b,K,s); el primero corresponde al número cuántico para el modo de flexión; el segundo es el número cuántico aproximado  $K$  (igual a  $K_a$  en la notación usual del rotor asimétrico  $J_{K_a,K_c}$ ) y representa la proyección del momento angular total (cuantificado por  $J$ ) sobre el eje intermolecular  $a$ ; y el último número cuántico corresponde al modo de tensión.

**Tabla XXII.** Niveles energéticos y frecuencias vibracionales para el Ne-HCl. Dados los niveles energéticos con  $J=K$ , en  $\text{cm}^{-1}$  y denotados por los número cuánticos (b,K,s).

		Niveles	energéticos			Frecuencias	
	(0,0,0)	(1,0,0)	(0,1,0)	(0,0,1)	flexión	⊥ flexión	tensión
Este trabajo	-36.225	-19.457	-12.476	-15.999	16.768	23.749	20.226
Emp. M4 <sup>55</sup>	-35.706	-19.025	-11.973	-15.680	16.681	23.733	20.026
Emp. M5 <sup>55</sup>	-35.095	-18.155	-11.499	-15.366	16.940	23.596	19.729
Emp. <sup>58</sup>	-35.068	-18.988	-11.714	-14.062	16.080	23.354	21.006
Theor. <sup>60</sup>	-33.848	-17.185		-13.886	16.663	23.242	19.962
Exp.(v=1) <sup>56</sup>					15.6845(6)	22.5245(7)	20.8549(6)

La comparación con los resultados obtenidos con el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ-332 de la Ref.60 da discrepancias considerables en los niveles energéticos. Esto podría ser esperado considerando que la superficie calculada con el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ-332 no es capaz de reproducir la estabilidad relativa de los mínimos. Si comparamos nuestros resultados con los de los potenciales empíricos, vemos que están próximos a los valores dados por el potencial empírico M4.<sup>55</sup> No hay frecuencias experimentales viables para el Ne-HCl con el HCl en su estado

fundamental. Por tanto en la Tabla XXII incluimos los resultados para el complejo con el HCl en su primer estado vibracional excitado,  $v=1$ .

La superficie calculada da una  $D_0$  de  $30.685 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual concuerda muy bien con la determinada experimentalmente ( $D_0 \approx 30 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>56</sup>

En la Tabla XXIII presentamos algunas transiciones rotacionales de los complejos Ne-HCl, Ne-DCl y Ne-D<sup>37</sup>Cl. Introducimos el número cuántico  $v_{\text{vdW}}$  el cual denota los modos vibracionales intermoleculares:  $v_{\text{vdW}} = 1$  corresponde al primer estado de flexión y  $v_{\text{vdW}} = 2$  al primer estado de tensión. Se compara también con los resultados experimentales.<sup>56</sup>

La comparación de nuestros resultados con los experimentales nos da un error entorno al 1.3%, mejorando claramente resultados *ab initio* previos,<sup>60</sup> donde las desviaciones superan el 2.7 %.

Tanto en el Ne-D<sup>35</sup>Cl como en el Ne-D<sup>37</sup>Cl los valores experimentales de las frecuencias obtenidas para las transiciones  $J=2 \leftarrow J=1$  y  $J=3 \leftarrow J=2$  [para el Ne-D<sup>35</sup>Cl (Ne-D<sup>37</sup>Cl) 10783.37 (10587.502) y 16168.39 (15874.05)MHz, respectivamente<sup>54</sup>] se ajustan muy bien a nuestros valores para las transiciones  $2_{11} \leftarrow 1_{10}$  y  $3_{12} \leftarrow 2_{11}$ , pero en el trabajo experimental estas transiciones son asignadas a niveles  $K_a=0$  debido a que el espectro fue analizado considerando el complejo próximo a la máxima simetría en los estados  $K_a=0$ .

**Tabla XXIII.** Transiciones rotacionales (en MHz) para el Ne-HCl y algunas especies isotópicas, obtenidas a partir del potencial *ab initio*.  $v_{vdW}$  representa el número cuántico de van der Waals.

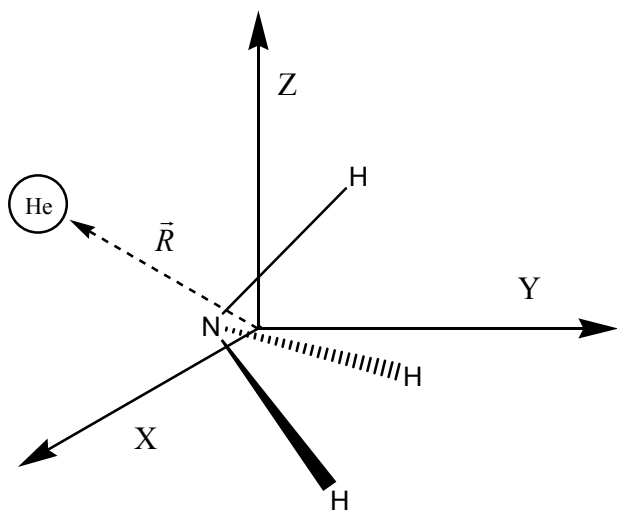
$J'_{Ka' Kc'} \leftarrow J''_{Ka'' Kc''}$	Ne-HCl	Ne-D <sup>35</sup> Cl	Ne-D <sup>37</sup> Cl
$v_{vdW} = 0$			
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5434.9	5326.2	5233.2
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10865.2	10647.8	10462.0
$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10858.5	10759.1	10572.8
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	11548.1	11366.6	11157.1
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	16286.1	15960.3	15682.1
$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	16279.3	16127.0	15847.9
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	17289.6	17033.2	16719.8
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	21693.1	21259.1	20888.9
$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	21682.9	21480.6	21109.4
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	22994.9	22679.6	22263.5
$1_{10} \leftarrow 1_{01}$	706199.6	425843.2	425313.0
$2_{11} \leftarrow 2_{02}$	706195.4	425954.5	425423.7
$3_{12} \leftarrow 3_{03}$	706188.5	426121.1	425589.5
$4_{13} \leftarrow 4_{04}$	706178.3	426342.6	425809.9
$5_{14} \leftarrow 5_{05}$	706163.8	426618.2	426084.2
$1_{11} \leftarrow 0_{00}$	711982.4	431474.2	430839.3
$2_{12} \leftarrow 1_{01}$	718095.6	437514.6	436763.3
$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	724520.0	443899.9	443021.0
$4_{14} \leftarrow 3_{03}$	731228.8	450619.2	449602.4
$5_{15} \leftarrow 4_{04}$	738191.3	457659.3	456495.2
$v_{vdW} = 1$			
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5309.2	5325.8	5240.4
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10613.0	10649.1	10478.3
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15905.7	15967.3	15711.1
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	21180.8	21277.6	20936.0
$v_{vdW} = 2$			
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4495.8	4541.1	4471.7
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	8992.3	9074.0	8935.5
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13489.3	13590.6	13383.8
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	17984.7	18082.5	17808.5

## 4.3 Resultados para el He-NH<sub>3</sub>.

### 4.3.1 Selección de la base.

Para el He-NH<sub>3</sub><sup>10</sup> se realizaron cálculos de la energía de interacción para tres geometrías correspondientes a los puntos (2.8232, 0.0569, 1.6300), (0.0000, 0.0000, 3.8000) y (0.0000, 0.0000, 3.1000), dados por las coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) del vector de posición del átomo de He,  $\vec{R}$ , respecto del centro de masas del amoníaco en Å (denotadas como geom-1, geom-2 y geom-3, respectivamente). La orientación del complejo se muestra en la Fig. 7. El eje  $y$  se corresponde con el eje de simetría  $C_3$  de la molécula de amoníaco, con el átomo de N en la parte negativa de dicho eje. Uno de los átomos de H está localizado en el plano  $YZ$ .

**Fig. 7** Representación del sistema coordenado utilizado para el He-NH<sub>3</sub>.



La geometría del amoníaco se mantuvo fija en la obtenida a partir de su espectro infrarrojo.<sup>125</sup> Esta geometría está caracterizada por una distancia de enlace  $R_{N-H}$  de 1.0173 Å y un ángulo H-N-H de 107.8 grados.

La selección de la base se hizo de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.1.4 para este complejo. Los resultados para el estudio de la base se muestran en la Tabla XXIV.

**Tabla XXIV.** Estudio de la base para el He-NH<sub>3</sub> (valores en cm<sup>-1</sup>). Ver texto para la descripción de las diferentes geometrías.

Base	geom-1	geom-2	geom-3
aug-cc-pVDZ	-21.475	-17.517	81.761
aug-cc-pVTZ	-30.590	-20.284	53.943
aug-cc-pVQZ	-33.172	-21.319	46.875
aug-cc-pVDZ-33211	-35.827	-21.561	50.814
aug-cc-pVTZ-33211	-34.841	-21.963	47.113
aug-cc-pVQZ-33211	-34.941	-22.006	45.517

Para analizar los resultados obtenidos para el estudio de la base, tomamos un límite para el error de 0.5 cm<sup>-1</sup>.

La presencia de las funciones “*midbond*” acelera la convergencia con la base y su presencia es relevante hasta el nivel cuádruple zeta. En los cálculos realizados sin funciones “*midbond*” no se obtiene convergencia. Dentro de la serie de conjuntos de funciones base aug-cc-pVXZ-33211, con X= D, T y Q, el valor de energía de interacción obtenida para la “geom-3” con el conjunto de funciones base aug-cc-pVTZ-33211 dista en más de 0.5 cm<sup>-1</sup> respecto al valor obtenido con el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ-33211 para el mismo punto. Por tanto, seleccionamos el conjunto de funciones base aug-cc-pVQZ-33211 para la evaluación de la superficie de energía potencial del He-NH<sub>3</sub>.

### 4.3.2 Superficie de Energía Potencial.

Se realizaron cálculos de energías de interacción para 233 geometrías (dadas en la Tabla XLVI del Apéndice) con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pVQZ-33211. Estas energías fueron ajustadas a la función analítica dada por la Ecuación (34) del Apartado 3.2, de acuerdo con el procedimiento descrito en este apartado para este complejo. En la Tabla XXV se muestran los términos de la función así como los valores finales de los parámetros para esta superficie.

La superficie de energía potencial determinada reproduce todos los valores *ab initio* con un error estándar de  $0.0217 \text{ cm}^{-1}$ . El error máximo es  $2.1925 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la geometría intermolecular dada por  $(x,y,z) = (0.0000, -1.7000, 2.9445) \text{ \AA}$  y tiene una energía de interacción de  $-17.877 \text{ cm}^{-1}$ .

El mínimo absoluto de la energía de interacción entre el átomo de He y el  $\text{NH}_3$  se presenta para tres geometrías equivalentes dadas por el punto  $(0.0000, -0.2048, -3.1858)$  (definido como se explica en el Apartado 4.3.1) y sus rotaciones de  $120^\circ$  y  $240^\circ$  entorno al eje de simetría  $C_3$  del amoníaco. La energía de enlace es de  $-34.7628 \text{ cm}^{-1}$ . Comparando estos resultados con los resultados previos disponibles, podemos ver que la energía de disociación electrónica  $D_e$  está próxima a la determinada en la Ref. 65 con el método MP4 ( $-32.96 \text{ cm}^{-1}$ ) y a la determinada con el método MP2 ( $-35.07 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>66</sup> y dista mucho de los valores obtenidos usando diferentes tipos de potenciales ( $48$  y  $80 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>61</sup>

En la Fig. 8 (a)-(c) mostramos los cortes, en curvas de nivel de la superficie de energía de potencial obtenida ajustando los valores *ab initio* de la energía de interacción.

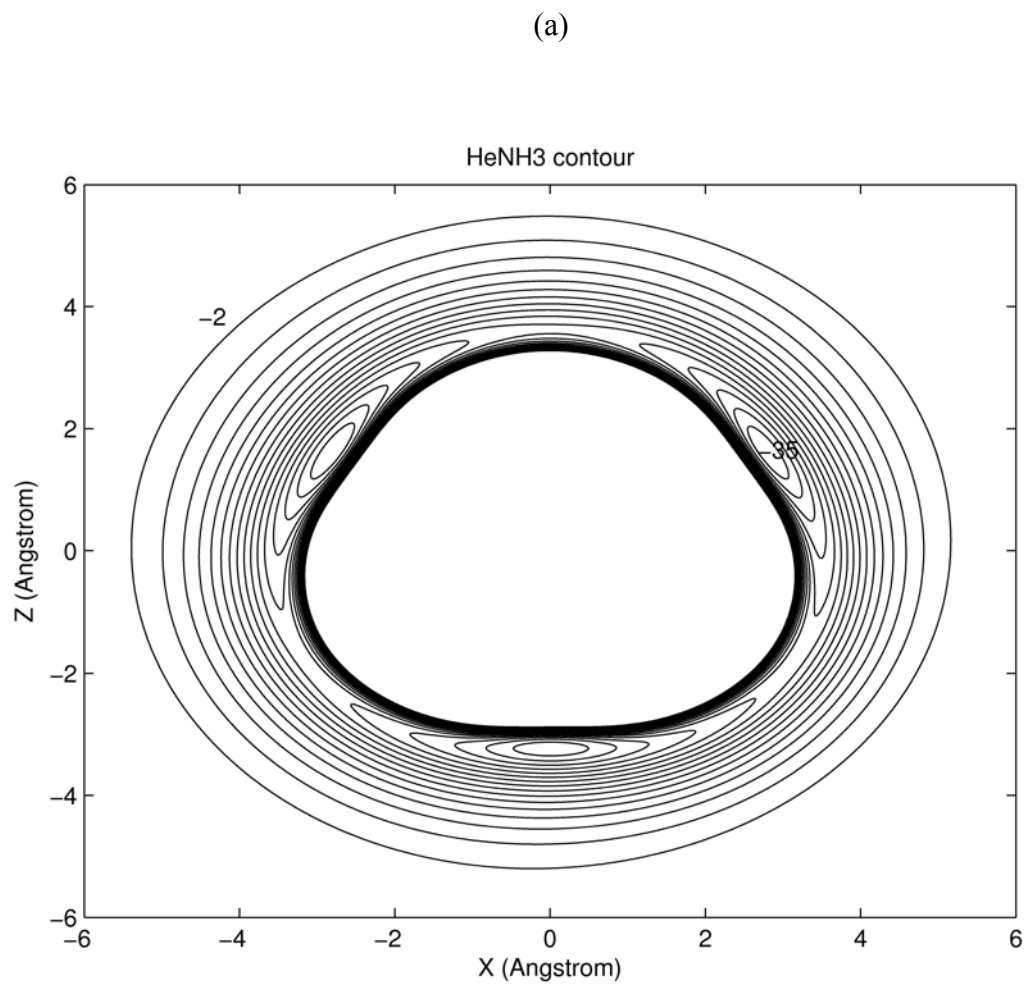
**Tabla XXV.** Parámetros y términos de la superficie de energía potencial obtenidos del ajuste de las energías de interacción para el He-NH<sub>3</sub>.

Parám.	valor	Parámetro	valor
$r_0/\text{Å}$	2.6354	$b_x/\text{Å}^{-2}$	2.1508
$a/\text{Å}^{-1}$	0.4501	$b_y/\text{Å}^{-2}$	2.3549
$V_0/\text{cm}^{-1}$	-274.4158	$b_z/\text{Å}^{-2}$	2.1547
$W_0/\text{cm}^{-1}$	950.5171		

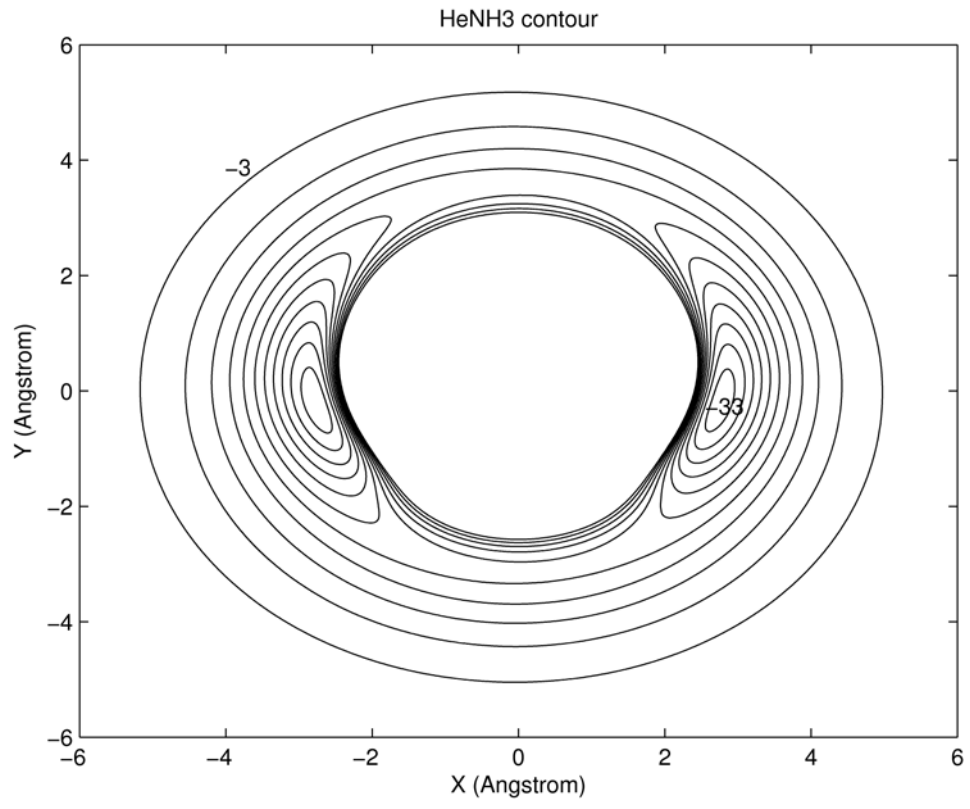
  

Parám.	Valor	Término	Parám.	Valor	Término
C <sub>1</sub>	176.4584	$W^3(r_k)$	C <sub>19</sub>	-0.0182	$W^5(r_k) W(r_l)$
C <sub>2</sub>	-377.0709	$W^4(r_k)$	C <sub>20</sub>	71.2646	$W(r_k) W(r_l) W(r_m)$
C <sub>3</sub>	408.7551	$W^5(r_k)$	C <sub>21</sub>	125.8713	$W(r_k)^2 W^2(r_l) W^2(r_m)$
C <sub>4</sub>	-379.8184	$W^6(r_k)$	C <sub>22</sub>	-142.1167	$W(r_k)^3 W^3(r_l) W^3(r_m)$
C <sub>5</sub>	249.9757	$W^7(r_k)$	C <sub>23</sub>	-26.0487	$W(r_k)^4 W^4(r_l) W^4(r_m)$
C <sub>6</sub>	-88.3423	$W^8(r_k)$	C <sub>24</sub>	2.3882	$W(r_k)^5 W^5(r_l) W^5(r_m)$
C <sub>7</sub>	13.1722	$W^9(r_k)$	C <sub>25</sub>	-48.8196	$W(r_k)^2 W^2(r_l) W(r_m)$
C <sub>8</sub>	3.861241	$W(r_k) W(r_l)$	C <sub>26</sub>	-48.8523	$W(r_k)^2 W(r_l) W^2(r_m)$
C <sub>9</sub>	170.0545	$W^2(r_k) W^2(r_l)$	C <sub>27</sub>	-48.9256	$W(r_k) W^2(r_l) W^2(r_m)$
C <sub>10</sub>	-76.2045	$W(r_k) W^2(r_l) + W^2(r_k) W(r_l)$	C <sub>28</sub>	-31.1936	$W(r_k)^3 W^3(r_l) W(r_m)$
C <sub>11</sub>	59.5654	$W^3(r_k) W^3(r_l)$	C <sub>29</sub>	-31.1877	$W(r_k)^3 W(r_l) W^3(r_m)$
C <sub>12</sub>	-6.6702	$W(r_k) W^3(r_l)$	C <sub>30</sub>	-30.7675	$W(r_k) W^3(r_l) W^3(r_m)$
C <sub>13</sub>	-6.6554	$W^3(r_k) W(r_l)$	C <sub>31</sub>	28.0075	$W(r_k)^3 W^3(r_l) W^2(r_m)$
C <sub>14</sub>	-90.3569	$W^2(r_k) W^3(r_l) + W^3(r_k) W^2(r_l)$	C <sub>32</sub>	28.1080	$W(r_k)^3 W^2(r_l) W^3(r_m)$
C <sub>15</sub>	96.0063	$W(r_k) W^4(r_l)$	C <sub>33</sub>	26.6822	$W(r_k)^2 W^3(r_l) W^3(r_m)$
C <sub>16</sub>	95.9553	$W^4(r_k) W(r_l)$	C <sub>34</sub>	37.7592	$W(r_k)^3 W^3(r_l) W^4(r_m)$
C <sub>17</sub>	-36.3779	$W(r_k) W^5(r_l)$	C <sub>35</sub>	37.1824	$W(r_k)^4 W^3(r_l) W^3(r_m)$
C <sub>18</sub>	-36.3379	$W^5(r_k) W(r_l)$	C <sub>36</sub>	37.8506	$W(r_k)^3 W^4(r_l) W^3(r_m)$

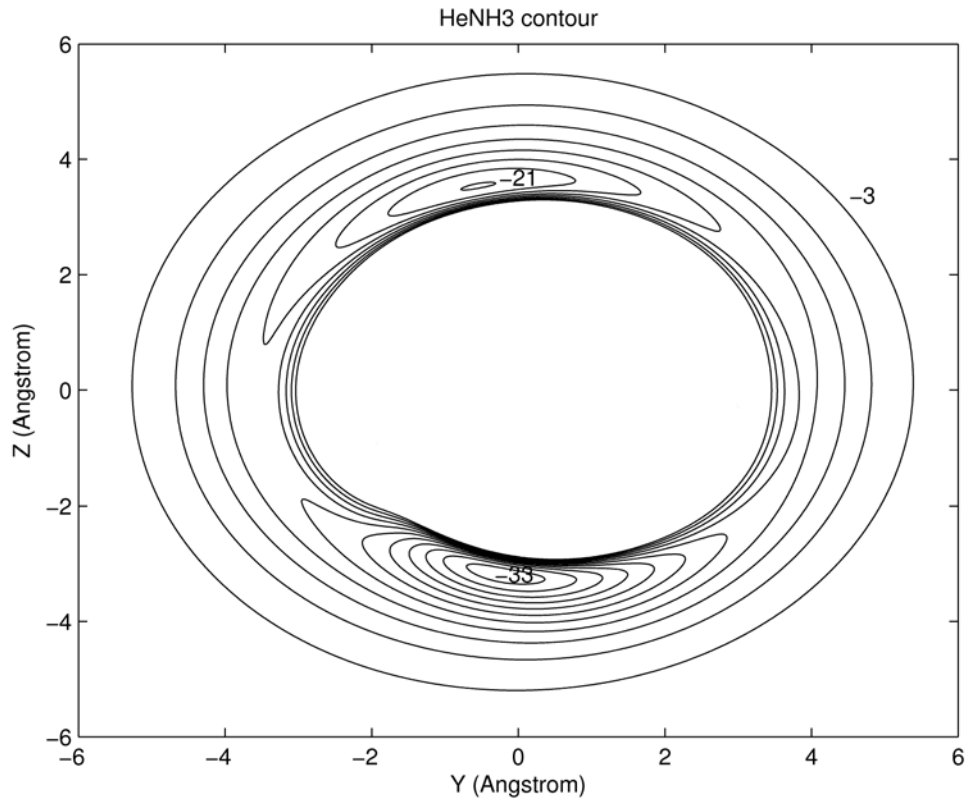
**Fig. 8** Representaciones en curvas de nivel de la superficie obtenida para el He-NH<sub>3</sub> (a) en el plano  $y=0$ , (b) en el plano  $z=1.6 \text{ \AA}$  y (c) en el plano  $x = 0$ . Los valores de las curvas sucesivas distan en  $2 \text{ cm}^{-1}$  en (a) y en  $3 \text{ cm}^{-1}$  en (b) y (c).



(b)



(c)



## **4.4 Resultados para los complejos formados por un átomo de argón y una molécula aromática: Fluorobenceno-argón, p-difluorobenceno-argón ( $S_0$ ) y p-difluorobenceno-argón ( $S_1$ ).**

### **4.4.1 Selección de la base.**

La selección de la base para estos complejos se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.1.4 para los complejos con monómeros aromáticos. Se seleccionó la base aug-cc-pVDZ-33211, considerando los buenos resultados proporcionados por ésta en los estudios de complejos de benceno.<sup>77-79</sup>

### **4.4.2 Superficies de Energía Potencial.**

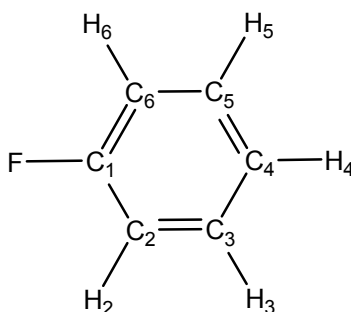
Para el **fluorobenceno-argón**<sup>11</sup> se realizaron cálculos de energías de interacción para 367 geometrías con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pVDZ-33211, manteniendo la geometría del fluorobenceno fija en las coordenadas obtenidas por Doraiswamy *et al.*<sup>126</sup> las cuales están dadas respecto al centro de masas del fluorobenceno y están recogidas en la Tabla XXVI. La coordenada  $z$  del átomo de Ar es la correspondiente a la proyección del vector que une este átomo con el centro de masas del fluorobenceno sobre un eje perpendicular al plano del fluorobenceno que pasa por el centro de masas de éste, y la  $x$  e  $y$  se corresponden con las proyecciones sobre los mismos ejes que se toman para los átomos del fluorobenceno, siendo los tres ejes mutuamente perpendiculares entre si. Los resultados obtenidos están dados en la Tabla XLVII del Apéndice.

**Tabla XXVI.** Coordenadas cartesianas del fluorobenceno dadas en Å.

	Coordenada x	Coordenada y
<b>C<sub>1</sub></b>	0.0000	-0.8528
<b>C<sub>2/6</sub></b>	±1.2178	-0.1937
<b>C<sub>3/5</sub></b>	±1.2093	1.2027
<b>C<sub>4</sub></b>	0.0000	1.9045
<b>F</b>	0.0000	-2.2068
<b>H<sub>2/6</sub></b>	±2.1378	-0.7613
<b>H<sub>3/5</sub></b>	±2.1513	1.7371
<b>H<sub>4</sub></b>	0.0000	2.9845

La nomenclatura usada para cada átomo se puede ver en la Fig. 9.

**Fig. 9** Nomenclatura usada en la descripción del fluorobenceno.



Las diferentes energías de interacción fueron ajustadas a la función analítica dada por la Ecuación (38) del Apartado 3.2, de acuerdo con el procedimiento descrito en este apartado. Los términos utilizados y los parámetros finales de la función potencial están recogidos en la Tabla XXVII.

**Tabla XXVII.** Parámetros finales y términos de la función analítica obtenida del ajuste de los valores *ab initio* para el **fluorobenceno-argón**. El valor de la función es cero en el mínimo global.

Parámetros			Término Potencial
	Carbonos	Flúor	
$r_0/\text{Å}$	4.0870	3.4166	
$a/\text{Å}^{-1}$	0.6583	1.3286	
$b_2/\text{Å}^{-2}$	1.2530	1.1408	
$V_0/\text{cm}^{-1}$	-139.4		
$W_0/\text{cm}^{-1}$	1044.8	508.6	
$c_3$	-1.1245	-0.5694	$w^3(r_k)$
$c_4$	0.0	-0.1746	$w^4(r_k)$
$c_5$	-0.3055	0.0762	$w^5(r_k)$
$c_6$	-0.3460	0.0	$w^6(r_k)$
$c_7$	-0.0385	0.0	$w^7(r_k)$
$c_8$	0.0371	0.0325	$w^8(r_k)$
	Carbonos	Término potencial	
$c_{11}$	-0.1743	$w(r_k)w(r_l)^a$	
$c_{21}$	0.0739	$w^2(r_k)w(r_l) + w(r_k)w^2(r_l)$	
$c_{22}$	-1.6946	$w^2(r_k)w^2(r_l)$	
$c_{31}$	0.5449	$w^3(r_k)w(r_l) + w(r_k)w^3(r_l)$	
$c_{41}$	1.0659	$w^4(r_k)w(r_l) + w(r_k)w^4(r_l)$	
$c_{32}$	-0.6717	$w^3(r_k)w^2(r_l) + w(r_k)^2w^3(r_l)$	
$c_{33}$	0.8205	$w^3(r_k)w^3(r_l)$	

**Tabla XXVII. (continuación)**

	<b>Carbonos</b>	<b>Término potencial</b>
$c_{211}$	0.1651	$w^2(r_k)w(r_l)w(r_m) + w(r_k)w^2(r_l)w(r_m) + w(r_k)w(r_l)w^2(r_m)$
$c_{311}$	-1.0316	$w^3(r_k)w(r_l)w(r_m) + w(r_k)w^3(r_l)w(r_m) + w(r_k)w(r_l)w^3(r_m)$
$c_{221}$	0.8788	$w^2(r_k)w(r_l)^2w(r_m) + w(r_k)^2w(r_l)w^2(r_m) + w(r_k)w^2(r_l)w^2(r_m)$
$c_{222}$	-0.3357	$w^2(r_k)w^2(r_l)w^2(r_m)$
$c_{321}$	0.0334	$w^3(r_k)w(r_l)w(r_m)(w(r_l) + w(r_m)) +$ $w(r_l)^3w(r_k)w(r_m)(w(r_k) + w(r_m)) +$ $w(r_m)^3w(r_k)w(r_l)(w(r_k) + w(r_l))$
$c_{411}$	-0.1333	$w^4(r_k)w(r_l)w(r_m) + w(r_k)w^4(r_l)w(r_m) + w(r_k)w(r_l)w^4(r_m)$
	<b>Flúor</b>	<b>Término Potencial</b>
$c_{11}$	-0.3377	$w(r_k)^b w(r_l)$
$c_{21}$	0.2058	$w^2(r_k)w(r_l)$
$c_{13}$	0.4872	$w(r_k)w^3(r_l)$
$c_{32}$	0.2084	$w^3(r_k)w^2(r_l)$
$c_{23}$	-0.7777	$w^2(r_k)w^3(r_l)$
$c_{111}$	-0.1664	$w(r_k)w(r_l)w(r_m)$
$c_{121}$	0.1470	$w(r_k)(w(r_l)^2w(r_m) + w(r_l)w(r_m)^2)$

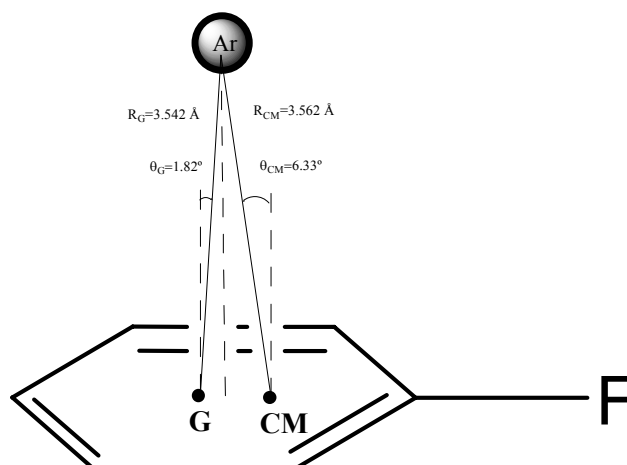
<sup>a</sup>Los parámetros  $r_0$ ,  $a$  y  $b_z$  para todas las funciones  $w$  están cogidos de la segunda columna para los carbonos.

<sup>b</sup>Los parámetros  $r_0$ ,  $a$  y  $b_z$  para todas las funciones  $w(r_k)$  están cogidos de la tercera columna para el flúor, y  $r_0$ ,  $a$  y  $b_z$  para todas las funciones  $w(r_l)$  y  $w(r_m)$  están cogidos para los carbonos.

La superficie de energía potencial obtenida reproduce todos los valores ab initio con un error estándar  $\sigma$  de  $3.9 \text{ cm}^{-1}$ . Entre esos valores, 18 puntos fueron ajustados con errores mayores a  $2\sigma$ . El error del ajuste se reduce hasta  $2.4 \text{ cm}^{-1}$  cuando se excluyen estos puntos. La precisión de la superficie analítica en la región del mínimo es mayor, con lo cual los niveles vibracionales que están localizados próximos a este mínimo pueden ser determinados a partir de la superficie con errores mucho menores (entorno a  $0.1 \text{ cm}^{-1}$ ).

El mínimo de la energía de interacción entre el átomo de Ar y el fluorobenceno aparece cuando el Ar está localizado por encima o por debajo del plano del fluorobenceno en las posiciones equivalentes  $(x, y, z) = (0, 0.393, \pm 3.540) \text{ \AA}$ . El vector de posición del Ar tiene una longitud de  $3.562 \text{ \AA}$ , formando un ángulo de  $6.33$  grados con el eje  $z$ . Como se muestra en la Fig. 10.

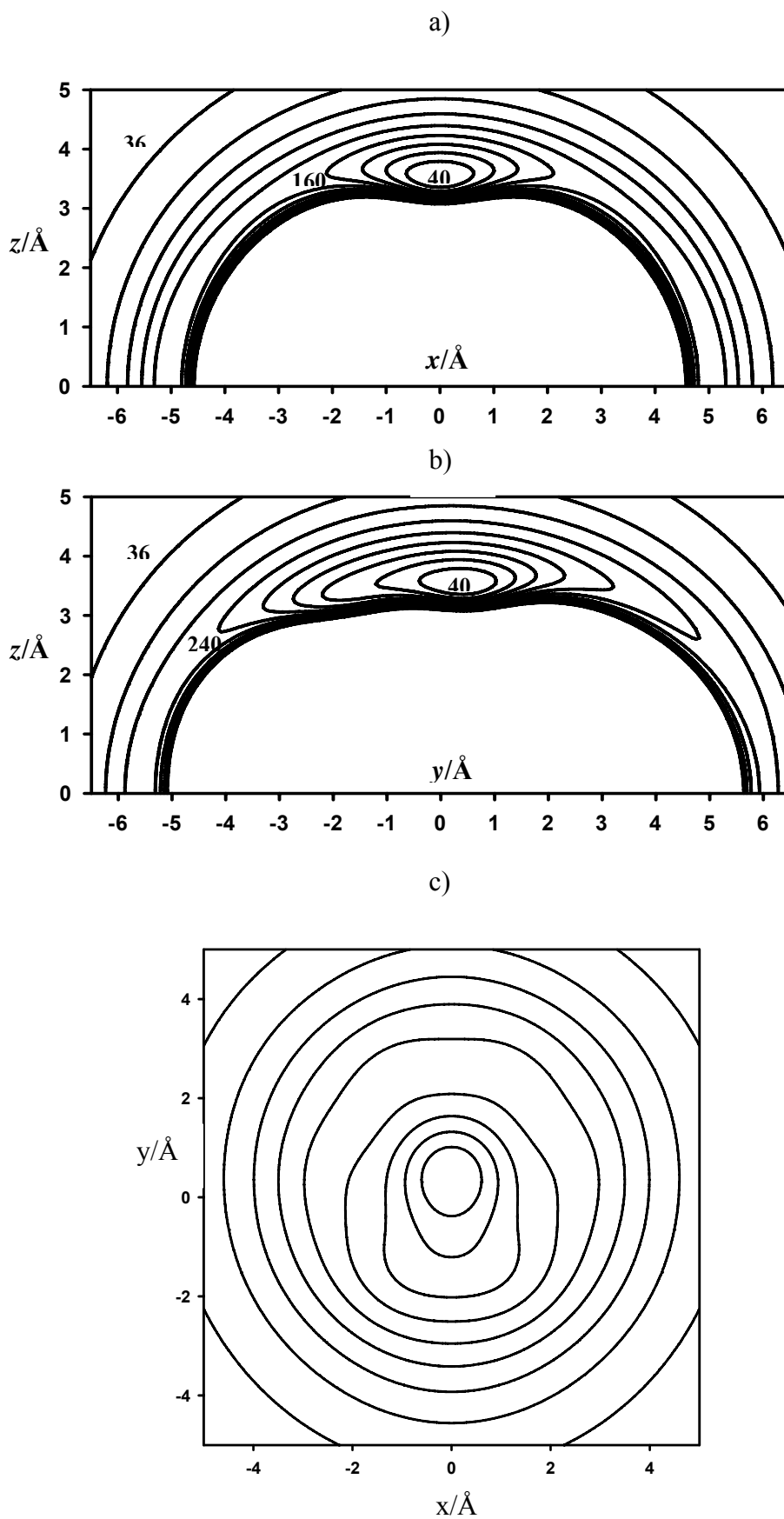
**Fig. 10** Representación de la posición del mínimo para el Fluorobenceno-argón.



La energía del mínimo tiene un valor de  $391.1 \text{ cm}^{-1}$ , el cual es muy similar al valor calculado para el complejo de benceno-argón ( $385 \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>78</sup>

En la Fig. 11 representamos varios cortes para la superficie de energía potencial del fluorobenceno-argón.

**Fig. 11** Cortes de la superficie de energía potencial obtenida a partir de los parámetros de la Tabla XXVII, a) para el plano XZ, b) para el plano YZ y c) para el plano XY a  $Z=Z_c$ . Las sucesivas curvas distan en  $40 \text{ cm}^{-1}$ .



La forma general de la superficie es similar a la del benceno-argón, excepto por la deformación asimétrica cerca del átomo de flúor. Esto significa que el flúor no influye significativamente en la interacción de van der Waals del Ar con el resto de la molécula de fluorobenceno. La barrera potencial que separa los dos mínimos globales es más baja a lo largo del camino representado en el plano  $XZ$  ( $185 \text{ cm}^{-1}$ ) que a lo largo del camino representado en el plano  $YZ$  ( $>250 \text{ cm}^{-1}$ ) como se puede ver en la Fig. 11 a) y b).

La barrera energética entre los dos mínimos globales equivalentes es lo suficientemente alta como para permitirnos calcular los estados vibracionales más bajos sin tener en cuenta el movimiento entre los mínimos.

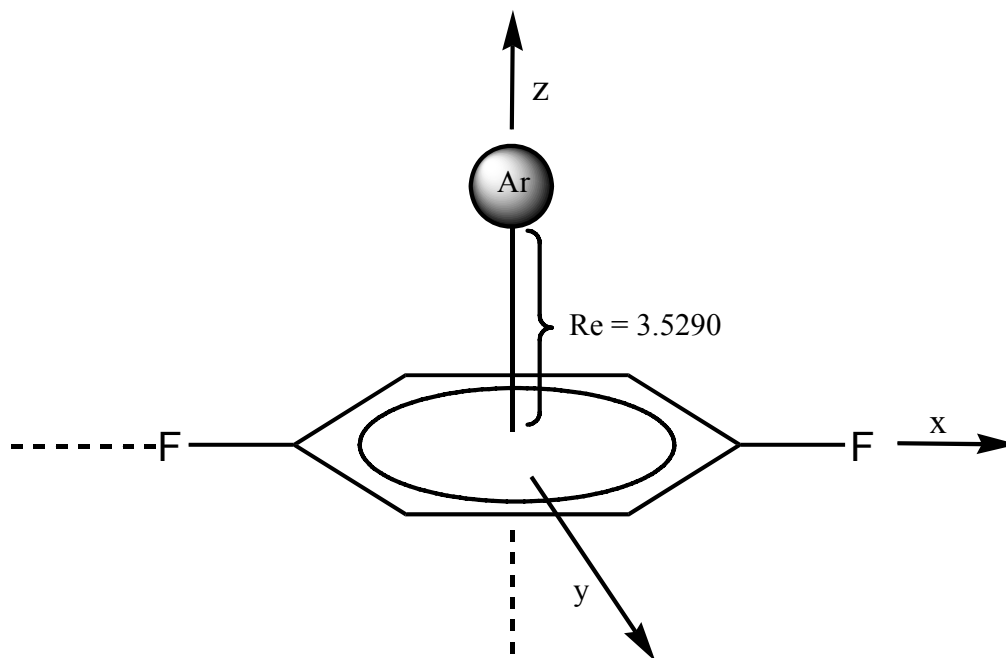
Para el **p-difluorobenceno-argón ( $S_0$ )**<sup>12</sup> se generó la superficie de energía potencial manteniendo la geometría del p-difluorobenceno fija en la determinada por Makarewicz<sup>82</sup> a través de una optimización geométrica, usando el método MP2 y la base cc-pVTZ. Esta geometría está caracterizada por las distancias y enlaces dados en la Tabla XXVIII.

**Tabla XXVIII.** Distancia e ángulos para el p-difluorobenceno-argón<sup>82</sup>, las distancias están en Å y los ángulos en grados.

Longitud	Valor (Å)	Ángulo	Valor (grados)
C(H)-C(H)	1.39255	C(H)-C(H)-C(F)	118.98
C(H)-C(F)	1.3865	C(H)-C(F)-C(H)	122.03
C-F	1.3446	C(H)-C(H)-F	118.98
C-H	1.0798	C(H)-C(H)-H	121.31

La energía de interacción fue evaluada para 439 geometrías con el método CCSD(T) y la base aug-cc-pVDZ-33211. Estas geometrías están descritas por las coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) del vector de posición del Ar ( $\vec{r}$ ) con origen en el centro de masas del p-difluorobenceno. Los dos flúores están localizados en el eje  $x$  y el eje  $z$  es perpendicular al plano del p-difluorobenceno. La orientación molecular se muestra en la Fig. 12. Todos los resultados están dados en la Tabla XLVIII del Apéndice.

**Fig. 12** Representación de la geometría intermolecular del p-difluorobenceno-argón ( $R_e = \pm 3.5290 \text{ \AA}$ ).



La superficie de energía de interacción fue construida ajustando las energías de interacción *ab initio* a la función analítica dada por la Ecuación (38) del Apartado 3.2, conforme al procedimiento descrito en este apartado. En la Tabla XXIX exponemos la forma exacta de la función así como los valores de los parámetros finales para esta superficie.

**Tabla XXIX.** Parámetros y términos de la superficie de energía potencial obtenida a partir del ajuste de los valores *ab initio* para el **p-difluorobenceno-argón (S<sub>0</sub>)**.  $W(r_k)$  se refiere a los carbonos,  $F(r_k)$  a los flúors y  $H(r_k)$  a los átomos de hidrógenos.

Param.	Carbonos	Flúores	Hidrógenos
$r_0/\text{Å}$	4.17739	2.25565	1.68102
$a/\text{Å}^{-1}$	0.73631	1.88101	1.89522
$b_z/\text{Å}^{-2}$	1.00800	0.98329	0.915483
$V_0/\text{cm}^{-1}$	-702.89		
$W_0/\text{cm}^{-1}$	85.0921 <sup>a</sup>	492.629 <sup>b</sup>	207.934 <sup>c</sup>

Param.	Valor	Término	Param.	Valor	Término
C <sub>1</sub>	-17.2920	$W^3(r_k)$	C <sub>17</sub>	-8.7089	$F(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>2</sub>	-0.7044	$W^4(r_k)$	C <sub>18</sub>	15.2390	$F^2(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>3</sub>	0.2386	$W^5(r_k)$	C <sub>19</sub>	-6.5116	$F^3(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>4</sub>	-18.7975	$F^3(r_k)$	C <sub>20</sub>	0.5199	$F^2(r_k) W^3(r_l)$
C <sub>5</sub>	2.3769	$F^4(r_k)$	C <sub>21</sub>	-43.0531	$H^6(r_k) F^{12}(r_l)$
C <sub>6</sub>	297.0658	$F^5(r_k)$	C <sub>22</sub>	-18.6613	$H^{12}(r_k) F^6(r_l)$
C <sub>7</sub>	-339.2823	$F^6(r_k)$	C <sub>23</sub>	28.4695	$H^{12}(r_k) F^{12}(r_l)$
C <sub>8</sub>	111.8950	$F^7(r_k)$	C <sub>24</sub>	29.8097	$H^6(r_k) F^6(r_l)$
C <sub>9</sub>	-23.5060	$H^3(r_k)$	C <sub>25</sub>	-0.4546	$H^2(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>10</sub>	8.8381	$W(r_k) W(r_l)$	C <sub>26</sub>	0.0462	$H^4(r_k) W^4(r_l)$
C <sub>11</sub>	-1.9418	$W^2(r_k) W^2(r_l)$	C <sub>27</sub>	0.3709	$H^6(r_k) W^6(r_l)$
C <sub>12</sub>	1.1620	$W(r_k) W^2(r_l) + W^2(r_k) W(r_l)$	C <sub>28</sub>	-0.3056	$H(r_k) W(r_l) F(r_m)$
C <sub>13</sub>	0.9211	$W(r_k) W^3(r_l) + W^3(r_k) W(r_l)$	C <sub>29</sub>	-0.9351	$W(r_k) W(r_l) W(r_m)$
C <sub>14</sub>	-0.0195	$W^3(r_k) W^2(r_l) + W^2(r_k) W^3(r_l)$	C <sub>30</sub>	-0.7979	$F(r_k) W(r_l) W(r_m)$
C <sub>15</sub>	3.6895	$F(r_k) W(r_l)$	C <sub>31</sub>	0.04027	$F^2(r_k) W^2(r_l) W^2(r_m)$
C <sub>16</sub>	-2.3763	$F^2(r_k) W(r_l)$			

<sup>a</sup> Usado para los términos que incluyen sólo  $W^i(r_k)$ .

<sup>b</sup> Usado para los términos que incluyen  $F^i(r_k)$  pero no  $H^i(r_k)$ .

<sup>c</sup> Usado para todos los términos que incluyen  $H^i(r_k)$ .

La superficie de energía potencial determinada reproduce todos los valores ab initio con un error estándar de  $0.020 \text{ cm}^{-1}$ . El error máximo es  $1.922 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la geometría intermolecular dada por  $(x,y,z) = (-3.4470, 0.0000, 2.8925) \text{ \AA}$  y con una energía de interacción de  $-57.733 \text{ cm}^{-1}$ .

El mínimo absoluto de la energía de interacción entre el átomo de Ar y el p-difluorobenceno está localizado por encima y por debajo del centro de masas del p-difluorobenceno en dos posiciones equivalentes a  $3.5290 \text{ \AA}$  del centro del anillo y con una energía de enlace de  $-398.856 \text{ cm}^{-1}$ . Esta posición de equilibrio se puede ver en la Fig. 12. En la Tabla XXX se hace una comparación con los resultados previos disponibles.

**Tabla XXX.** Distancias de equilibrio  $R_0$  y  $R_e$  en  $\text{\AA}$  y energías de disociación  $D_e$  y  $D_0$  en  $\text{cm}^{-1}$ . Comparación con resultados previos.

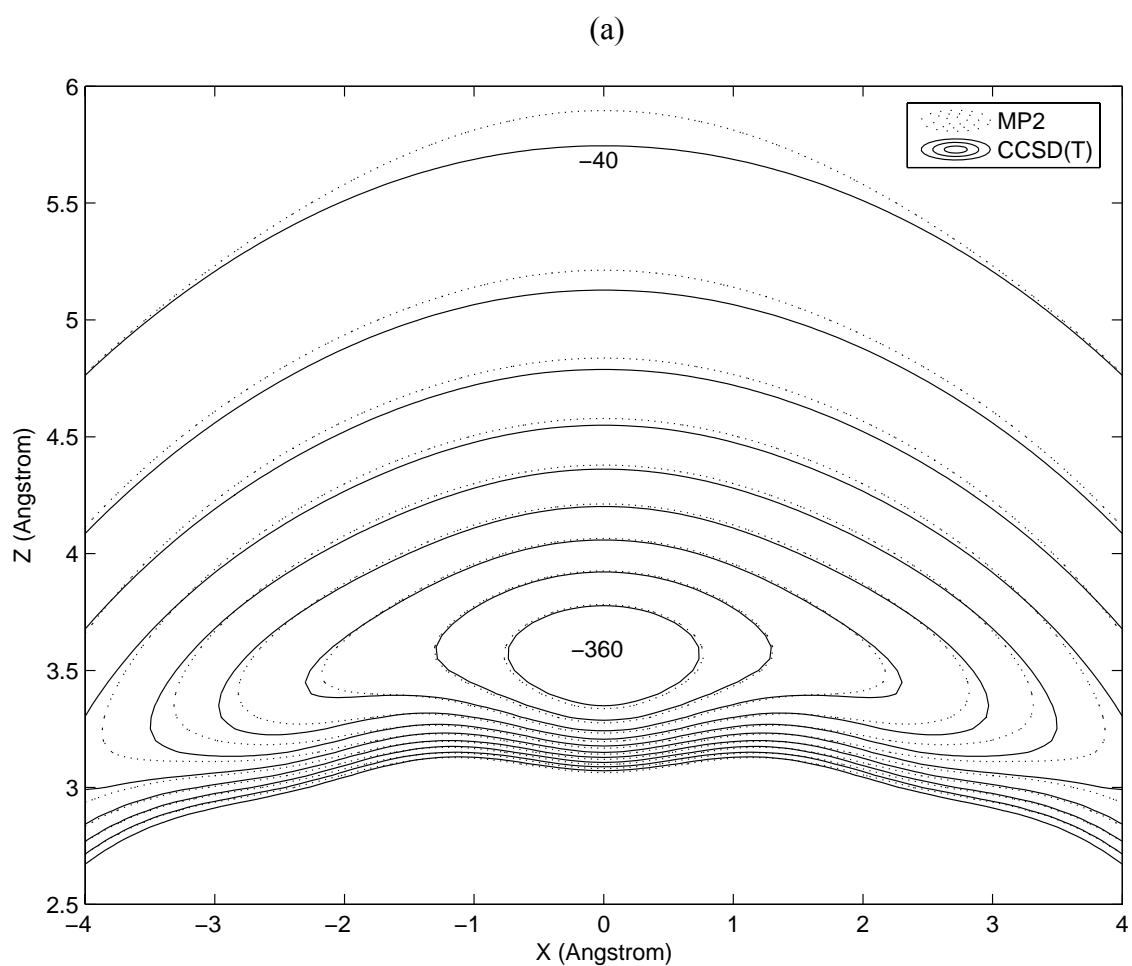
	$D_0$	$R_0$	$R_e$	$D_e$
MP2 (ref.68)			3.6	342
MP2 (ref.70)	364		3.578	408
MP2 (ref.76)			3.366	377
MP2 (ref.82)	351.6		3.5209	402
CCSD(T)	348.57		3.5290	398.86
Exp. (ref.80)	$160 \leq D_0 \leq 212$	$3.5 \pm 0.5$		
Exp. (ref.87)		3.55		
Exp. (ref.91)	$337 \pm 4$			
Exp. (ref.126)	$339 \pm 4$			
Exp. (ref.93)		$3.543 \pm 0.017$		

Podemos ver que la energía de disociación  $D_e$  está próxima a la determinada en la Ref. 82. Para la comprobación de la calidad de la superficie de energía potencial obtenida con el método MP2<sup>82</sup>, comparamos esta superficie con la nuestra en diferentes regiones. En la Fig. 13 (a)-(d) mostramos las curvas de nivel de las superficies de energía de potencial, obtenidas a partir de cálculos *ab initio* CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-33211 y MP2/aug-cc-pVDZ<sup>82</sup>, en los planos  $y=0$ ,  $x=0$ ,  $z=Z_e$  y  $z=0$ .

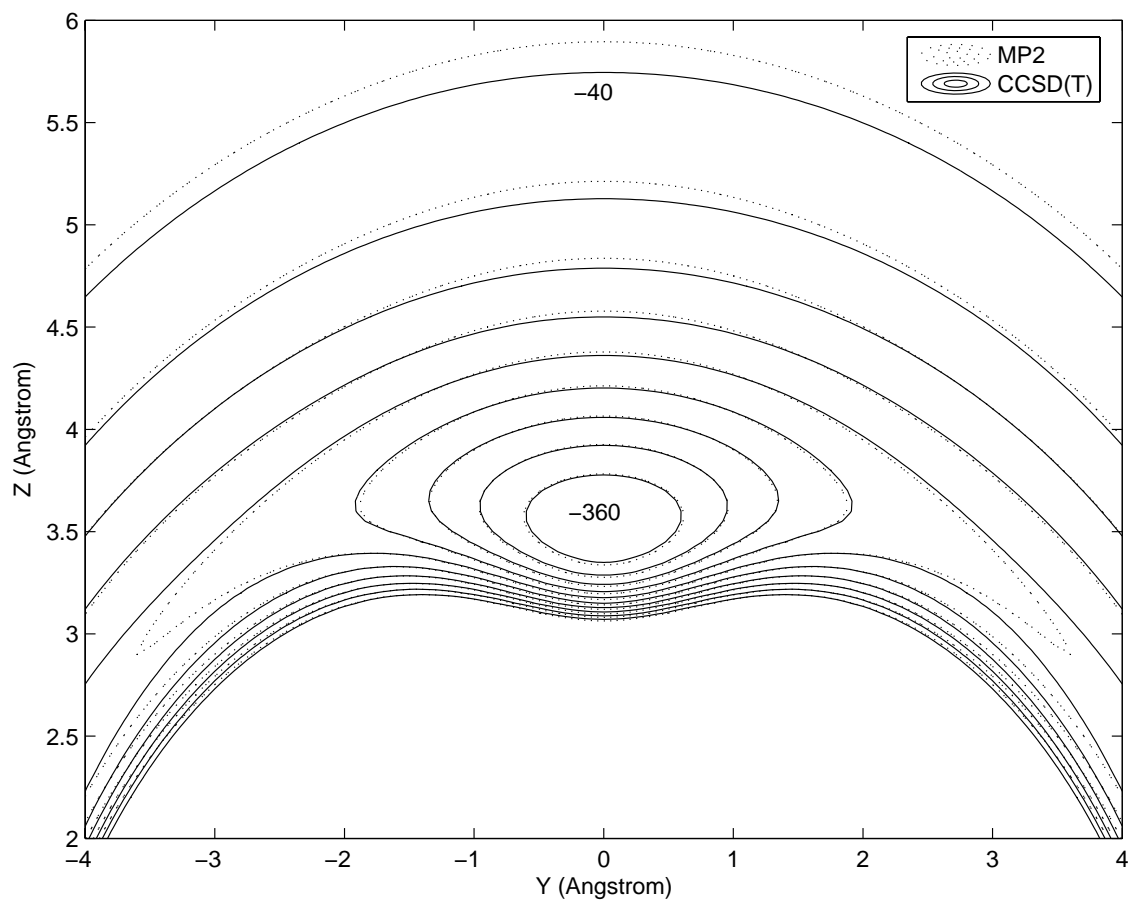
Las superficies son bastante similares en las regiones próximas al mínimo global, con diferencias  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$  ( $5 \text{ cm}^{-1}$  cuando se compara con la superficie obtenida con MP2/aug-cc-pVDZ (-d,-2p)),<sup>82</sup> pero en otras regiones estas diferencias son más significativas, llegando hasta  $98.9 \text{ cm}^{-1}$  ( $143.2 \text{ cm}^{-1}$  cuando se compara con la superficie obtenida con MP2/aug-cc-pVDZ (-d,-2p)). Esta diferencia corresponde a la geometría dada por  $(x,y,z) = (0.0, 4.5, 0.0) \text{ \AA}$ .

Cuando comparamos la superficie de energía potencial del p-difluorobenceno-argón con las obtenidas para el benceno-argón y fluorobenceno-argón, usando el mismo método y la misma base, podemos ver que la adición del segundo flúor aumenta la energía de interacción (en el fluorobenceno-argón y benceno-argón son similares).<sup>11</sup> En este sentido, la energía de disociación del complejo se incrementa considerablemente por la adición del segundo flúor al anillo ( $7.8 \text{ cm}^{-1}$  comparado con los  $4.1 \text{ cm}^{-1}$  debidos a la adición del primer flúor) y correspondientemente la distancia de equilibrio obtenida es más corta ( $0.033 \text{ \AA}$  más corta, comparada con el complejo fluorobenceno-argón).

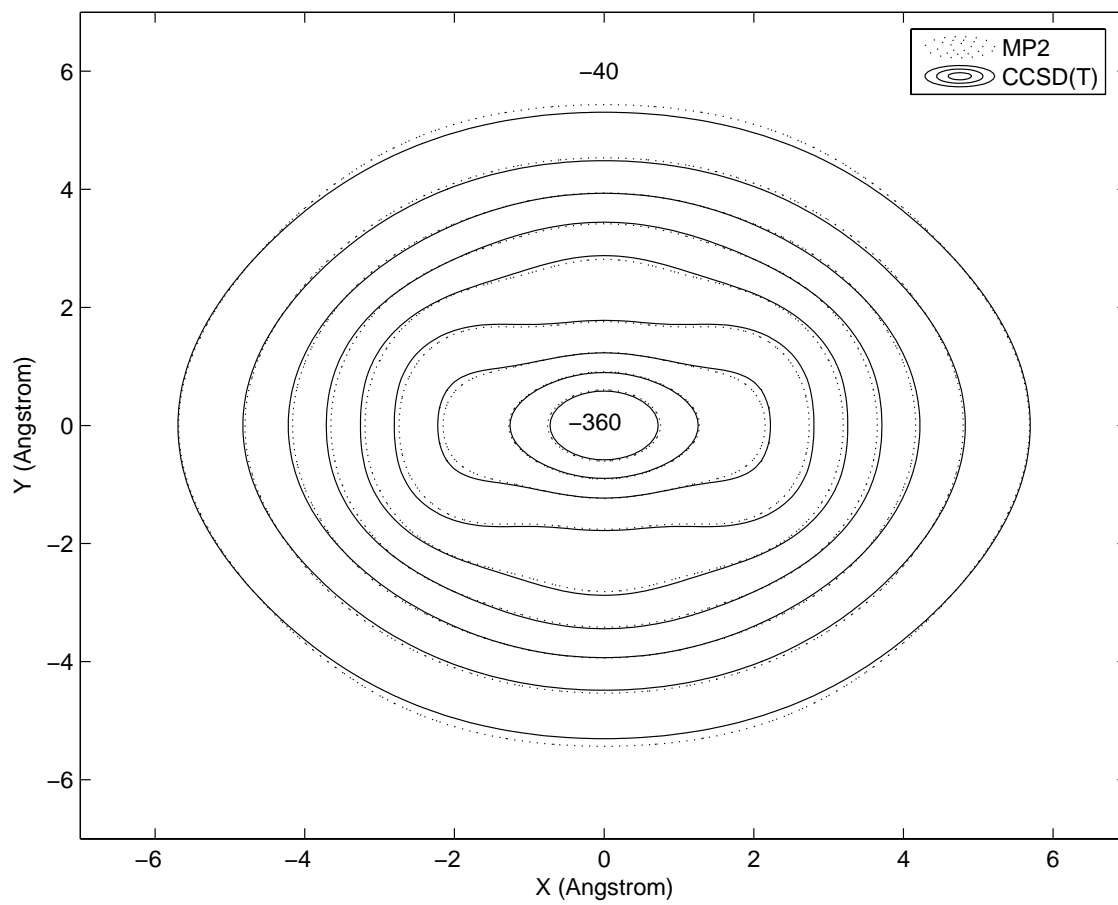
**Fig. 13** Representaciones en curvas de nivel de las superficies obtenidas con el método CCSD(T) en este estudio y con MP2 en la Ref. 82: (a) en el plano  $y=0$ , (b) en el plano  $x=0$ , (c) en el plano  $z = z_e$  y (d) en el plano  $z = 0$ . Los valores de las curvas sucesivas distan en  $40 \text{ cm}^{-1}$ .



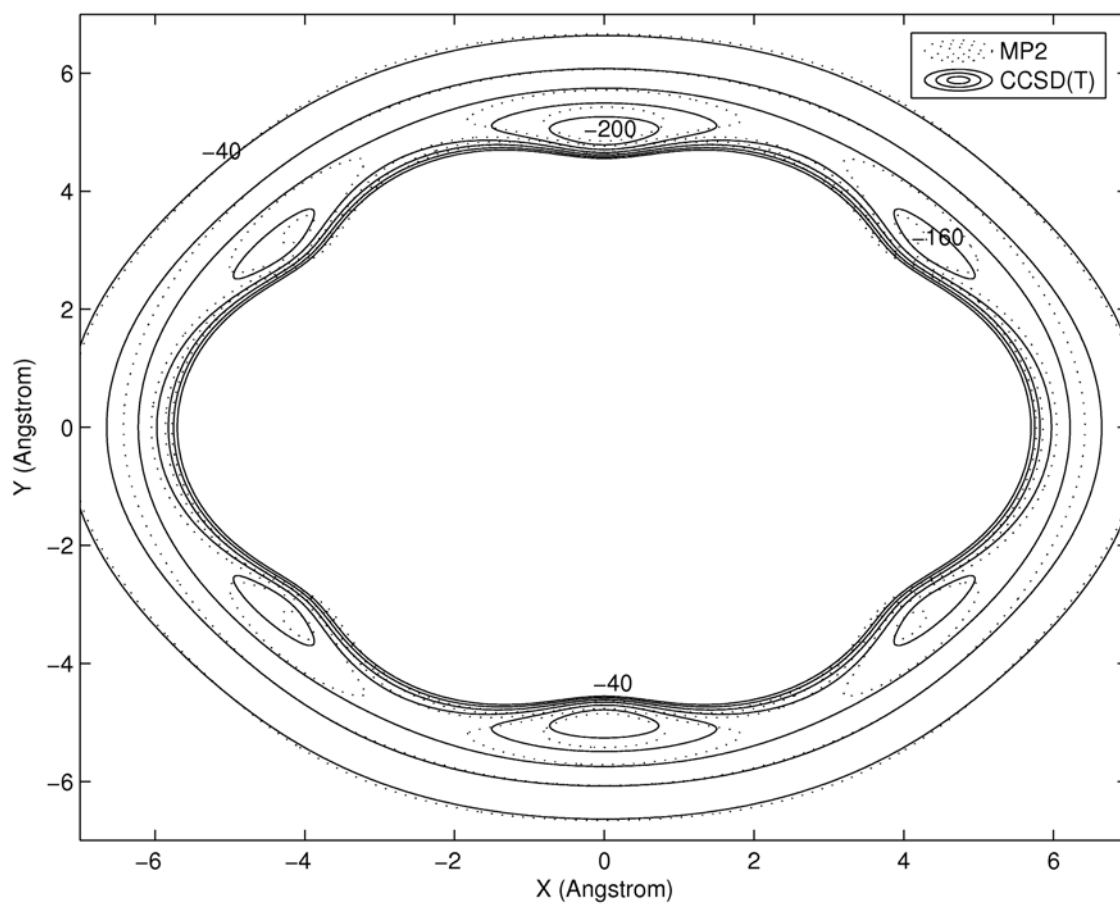
(b)



(c)



(d)



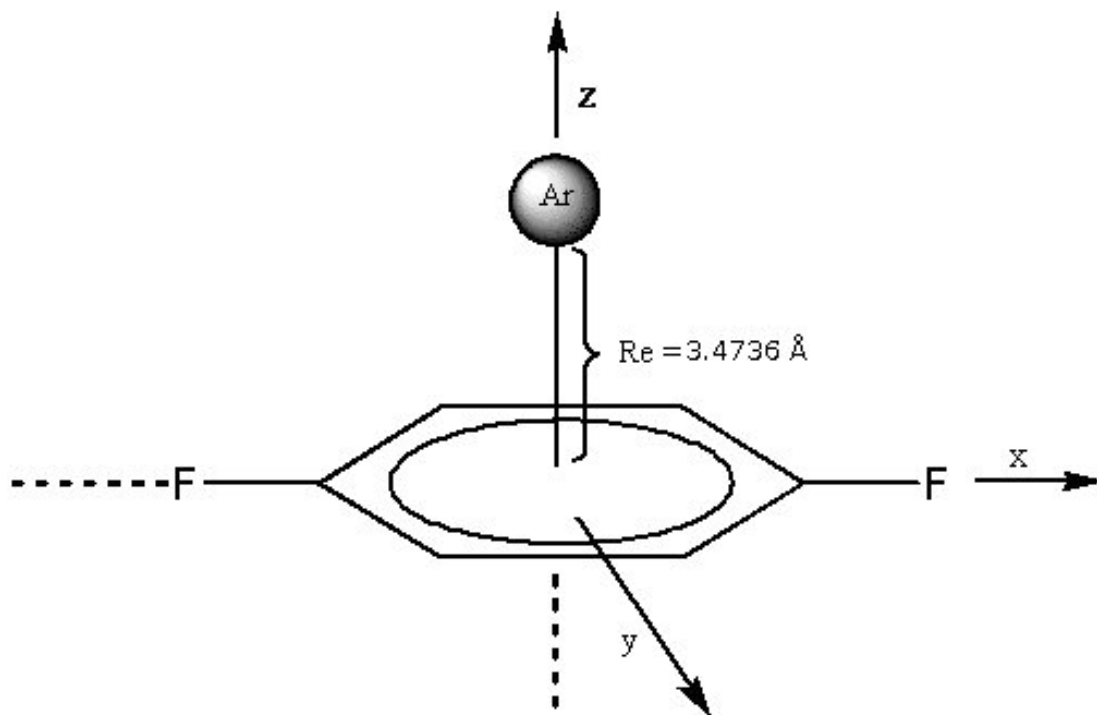
Para el estudio del primer estado excitado singlete del **p-difluorobenceno-argón** ( $S_1$ )<sup>4</sup> se generó la superficie de energía potencial manteniendo la geometría del p-difluorobenceno fija en la determinada por Doyle *et al.*<sup>81</sup> para el estado excitado  $S_1$  de esta molécula, a través de una optimización geométrica usando el método CASSCF y la base aug-cc-pVDZ. Esta geometría está caracterizada por las distancias y enlaces dados en la Tabla XXXI.

**Tabla XXXI.** Distancia y ángulos para el p-difluorobenceno-argón ( $S_1$ ), las distancias están dadas en Å y los ángulos en grados.

Enlace	Longitud (Å)	ángulo	Valor (grados)
C(H)-C(H)	1.434	C(H)-C(H)-C(F)	118
C(H)-C(F)	1.426	C(H)-C(F)-C(H)	125
C-F	1.333	C(F)-C(H)-H	120
C-H	1.077		

La energía de interacción fue evaluada para 176 geometrías con la base aug-cc-pVDZ-33211 y de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.1.3. Los resultados están dados en la Tabla XLIX del Apéndice. Estas geometrías están descritas por las coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) del vector de posición del Ar ( $\vec{r}$ ) con origen en el centro de masas del p-difluorobenceno. Los dos átomos de flúor están localizados en el eje  $x$  y el eje  $z$  es perpendicular al plano del p-difluorobenceno. La orientación molecular se muestra en la Fig. 14.

**Fig. 14** Representación de la geometría intermolecular del p-difluorobenceno-argón ( $S_1$ ); ( $R_e = \pm 3.4736 \text{ \AA}$ ).



La superficie de energía de potencial fue construida ajustando las energías de interacción *ab initio* a la función analítica dada por la Ecuación (38), de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.2 para este tipo de complejos. En la Tabla XXXII se da la forma exacta de la función potencial, así como los valores de los parámetros finales para esta superficie.

**Tabla XXXII.** Parámetros y términos de la superficie de energía potencial obtenida a partir del ajuste de los valores *ab initio* para el **p-difluorobenceno-argón (S<sub>1</sub>)**.  $W(r_k)$  se refiere a los carbonos,  $F(r_k)$  a los flúores y  $H(r_k)$  a los átomos de hidrógenos.

Param.	Carbonos	Flúores	Hidrógenos
$r_0/\text{Å}$	4.17739	2.25565	1.68102
$a/\text{Å}^{-1}$	0.73631	1.88101	1.89522
$b_z/\text{Å}^{-2}$	1.00800	0.98329	0.915483
$V_0/\text{cm}^{-1}$	-702.89		
$W_0/\text{cm}^{-1}$	85.0921 <sup>a</sup>	492.629 <sup>b</sup>	207.934 <sup>c</sup>

Param.	Valor	Término	Param.	Valor	Término
C <sub>1</sub>	-17.2920	$W^3(r_k)$	C <sub>17</sub>	-8.7089	$F(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>2</sub>	-0.7044	$W^4(r_k)$	C <sub>18</sub>	15.2390	$F^2(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>3</sub>	0.2386	$W^5(r_k)$	C <sub>19</sub>	-6.5116	$F^3(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>4</sub>	-18.7975	$F^3(r_k)$	C <sub>20</sub>	0.5199	$F^2(r_k) W^3(r_l)$
C <sub>5</sub>	2.3769	$F^4(r_k)$	C <sub>21</sub>	-43.0531	$H^6(r_k) F^{12}(r_l)$
C <sub>6</sub>	297.0658	$F^5(r_k)$	C <sub>22</sub>	-18.6613	$H^{12}(r_k) F^6(r_l)$
C <sub>7</sub>	-339.2823	$F^6(r_k)$	C <sub>23</sub>	28.4695	$H^{12}(r_k) F^{12}(r_l)$
C <sub>8</sub>	111.8950	$F^7(r_k)$	C <sub>24</sub>	29.8097	$H^6(r_k) F^6(r_l)$
C <sub>9</sub>	-23.5060	$H^3(r_k)$	C <sub>25</sub>	-0.4546	$H^2(r_k) W^2(r_l)$
C <sub>10</sub>	8.8381	$W(r_k) W(r_l)$	C <sub>26</sub>	0.0462	$H^4(r_k) W^4(r_l)$
C <sub>11</sub>	-1.9418	$W^2(r_k) W^2(r_l)$	C <sub>27</sub>	0.3709	$H^6(r_k) W^6(r_l)$
C <sub>12</sub>	1.16200	$W(r_k) W^2(r_l) + W^2(r_k) W(r_l)$	C <sub>28</sub>	-0.3056	$H(r_k) W(r_l) F(r_m)$
C <sub>13</sub>	0.9211	$W(r_k) W^3(r_l) + W^3(r_k) W(r_l)$	C <sub>29</sub>	-0.9351	$W(r_k) W(r_l) W(r_m)$
C <sub>14</sub>	-0.0195	$W^3(r_k) W^2(r_l) + W^2(r_k) W^3(r_l)$	C <sub>30</sub>	-0.7979	$F(r_k) W(r_l) W(r_m)$
C <sub>15</sub>	3.6895	$F(r_k) W(r_l)$	C <sub>31</sub>	0.0402	$F^2(r_k) W^2(r_l) W^2(r_m)$
C <sub>16</sub>	-2.3763	$F^2(r_k) W(r_l)$			

<sup>a</sup> Usado para los términos que incluyen sólo  $W^i(r_k)$ .

<sup>b</sup> Usado para los términos que incluyen  $F^i(r_k)$  pero no  $H^i(r_k)$ .

<sup>c</sup> Usado para todos los términos que incluyen  $H^i(r_k)$ .

La superficie de energía potencial determinada reproduce todos los valores ab initio con un error estándar de  $0.032 \text{ cm}^{-1}$ . El error máximo es  $1.671 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la geometría intermolecular dada por  $(x,y,z) = (-2.227, 1.2856, 3.0642) \text{ \AA}$  y con una energía de interacción de  $-190.131 \text{ cm}^{-1}$ .

El mínimo absoluto de la energía de interacción entre el átomo de Ar y el p-difluorobenceno está localizado por encima y por debajo del centro de masas del p-difluorobenceno en dos posiciones equivalentes a  $\pm 3.4736 \text{ \AA}$  del centro del anillo y con una energía de enlace de  $-435.233 \text{ cm}^{-1}$ . Esta posición de equilibrio se puede ver en la Fig. 14. En la Tabla XXXIII realizamos una comparación con los resultados previos disponibles.

**Tabla XXXIII.** Energía de disociación  $D_e$  y  $D_0$  en  $\text{cm}^{-1}$  y distancias de equilibrio en  $\text{\AA}$ . Comparación con resultados previos.

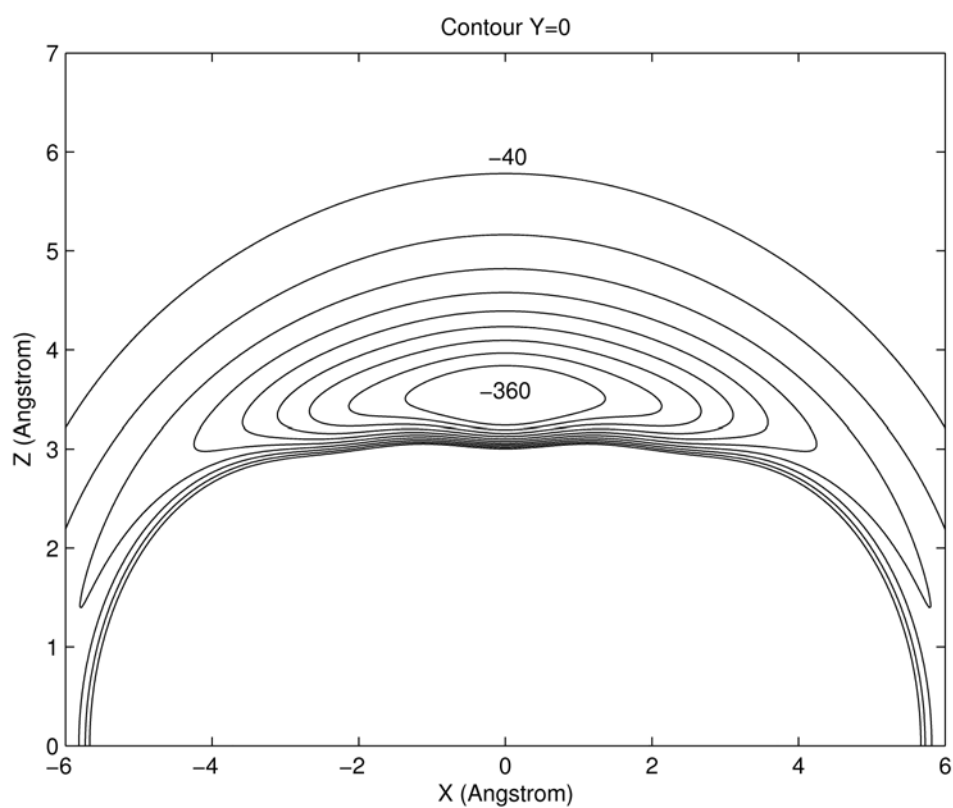
	$R_0$	$R_e$	$D_0$	$D_e$
$S_0$ (Ref.12)		3.5290	348.57	398.856
CASPT2 (Ref.81)		3.52		373
Exp. (Ref.80)	$3.4 \pm 0.5$		$190 \leq D_0 \leq 242$	
Exp. (Ref.87)	3.49(2)			
Exp. (Ref.89)	3.49		$280 \leq D_0 \leq 410$	
Exp. (Ref.91)			$367 \pm 4$	
Exp. (Ref.93)	$3.486 \pm 0.019$			
$S_1$ (este trabajo)		3.4736	384.527	435.233

Podemos ver que la energía de disociación  $D_e$  es mayor y la distancia de equilibrio menor que las obtenidas para el estado  $S_1$  en la Ref. 81. Si comparamos esta superficie de energía potencial con la obtenida para el estado fundamental de este complejo,<sup>12</sup> vemos que la forma general de las superficies es similar, pero en el estado  $S_1$  el mínimo global de la superficie es más profundo y la distancia de equilibrio más corta que en el estado  $S_0$  ( $36.377 \text{ cm}^{-1}$  y  $0.0554 \text{ \AA}$ , respectivamente), siendo por tanto la interacción más fuerte. Este incremento de la fortaleza de la interacción también fue observado en el complejo benceno-argón.<sup>77,79</sup>

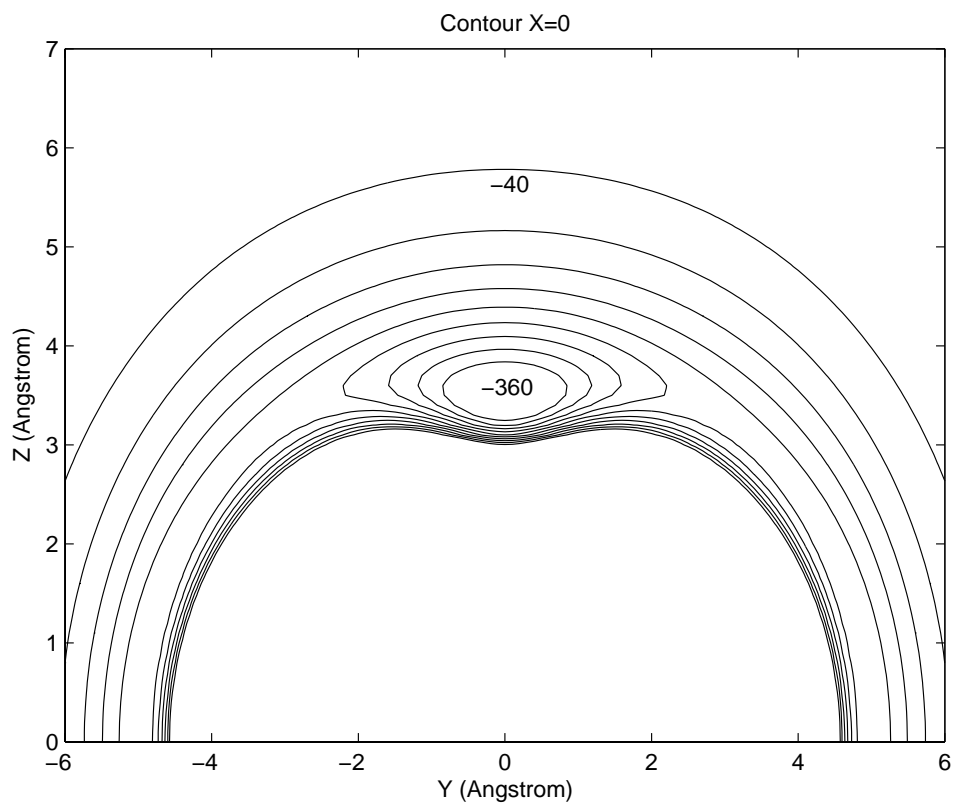
En la Fig. 15 realizamos una representación en curvas de nivel de esta superficie.

**Fig. 15** Representaciones en curvas de nivel de la superficie obtenida en este estudio (a) en el plano  $y=0$ , (b) en el plano  $x=0$ , (c) en el plano  $z = z_e$  y (d) en el plano  $z = 0$ . Los valores de las curvas sucesivas distan en  $40 \text{ cm}^{-1}$ .

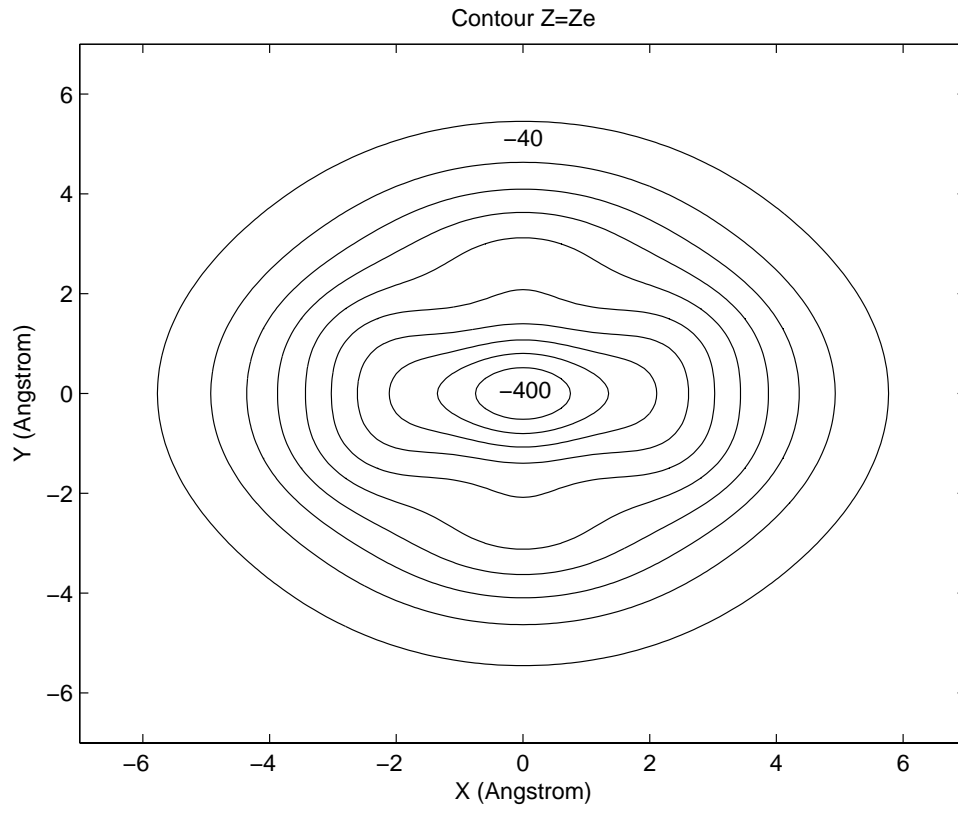
(a)



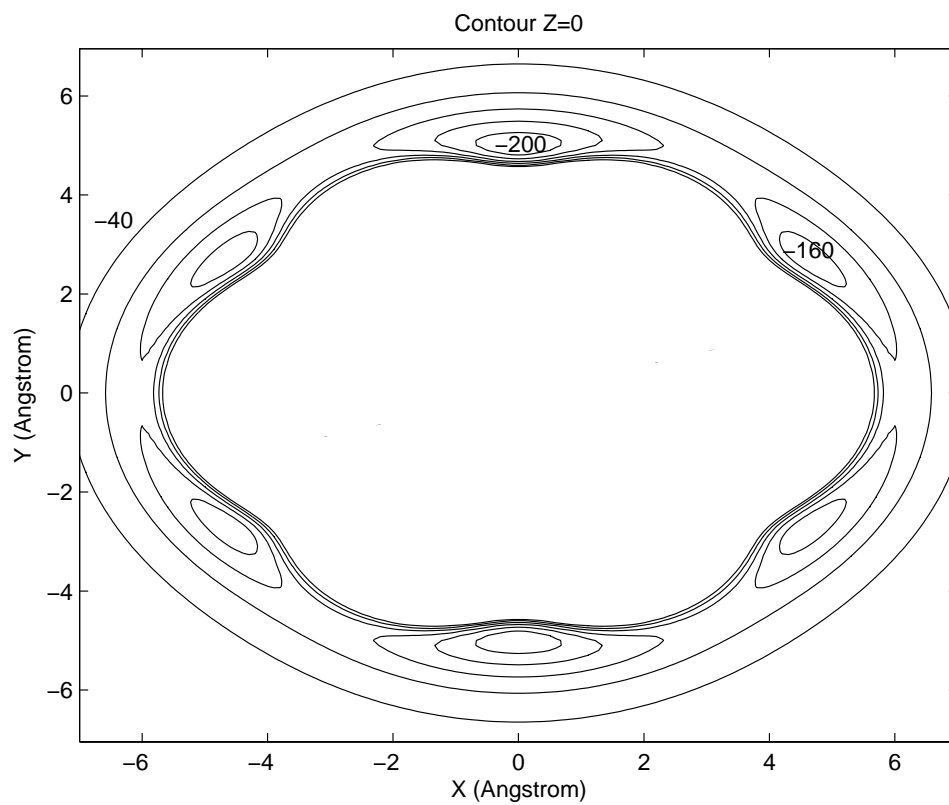
(b)



(c)



(d)



### 4.4.3 Evaluación del espectro rovibracional

Para el **fluorobenceno-argón**<sup>11</sup> la evaluación del espectro rovibracional se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito para este complejo en el Apartado 3.3.

La precisión de los niveles calculados ha sido chequeada empleando los resultados de un ajuste realizado para puntos con energías menores de 200 cm<sup>-1</sup>, relativas al mínimo global. Esta superficie describe los puntos ab initio con un error estándar  $\sigma$  de 0.1 cm<sup>-1</sup>. El chequeo nos indica que el error de las energías de los niveles calculados debido a la falta de precisión del ajuste no sobrepasa los 0.3 cm<sup>-1</sup>.

Los niveles vibracionales fueron asignados con la ayuda de los valores de las amplitudes de las coordenadas, calculados según  $\Delta q = \langle (q - \langle q \rangle)^2 \rangle^{1/2}$  para  $q = x, y, z$ . Los niveles vienen dados por el conjunto de números cuánticos aproximados  $(n_x, n_y, n_z)$ , obtenidos usando  $\Delta q$  y la estructura nodal de las funciones de onda vibracionales de tres dimensiones. Todos los valores están dados en la Tabla XXXIV.

**Tabla XXXIV.** Niveles vibracionales observados y calculados a partir de la superficie *ab initio* y las amplitudes de las coordenadas en los estados internos de van der Waals del fluorobenceno-argón. Estos estados están designados por números cuánticos aproximados para los modos de flexión,  $n_x$  y  $n_y$ , y para el de tensión,  $n_z$ . Los niveles energéticos, relativos a la energía del nivel fundamental  $E_{000}$ , están en  $\text{cm}^{-1}$  y las amplitudes de las coordenadas en Å.

$n_x n_y n_z$	$E_{\text{obs}}/\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{cal}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta x$	$\Delta y$	$\Delta z$
0 0 0	0	0 <sup>a</sup>	0.301	0.277	0.119
0 1 0	22.5 <sup>b</sup>	22.0	0.314	0.504	0.121
1 0 0	33.5 <sup>b</sup>	33.2	0.550	0.296	0.122
0 2 0	38 <sup>c</sup>	37.1	0.353	0.547	0.169
0 0 1	47 <sup>c</sup>	44.4	0.361	0.559	0.168
1 1 0	54 <sup>c</sup>	52.7	0.578	0.546	0.124
0 3 0		53.3	0.366	0.817	0.152
0 1 1		62.9	0.397	0.845	0.177
2 0 0		64.6	0.730	0.338	0.137
1 0 1		65.8	0.645	0.640	0.160
0 0 2	70 <sup>c</sup>	68.7	0.409	0.799	0.173
1 1 1		71.8	0.673	0.628	0.171
0 1 2		74.4	0.422	0.867	0.217

<sup>a</sup> $E_{000}=52.8 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup>Medida para el estado electrónico fundamental  $S_0$  en la Ref. 74.

<sup>c</sup>Medida para el estado electrónico  $S_1$  en la Ref. 21.

Considerando la energía del estado fundamental que obtuvimos,  $E_{000} = 52.8 \text{ cm}^{-1}$ , la energía de disociación toma un valor de  $D_0 = 338.3 \text{ cm}^{-1}$ , el cual está en buen acuerdo con el valor experimental ( $<344 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>71</sup>. El método MP2 como es habitual sobreestima dicha energía.<sup>70</sup> Para el estado vibracional fundamental obtuvimos un valor promedio de la distancia de equilibrio  $\langle r \rangle = 3.638 \text{ \AA}$  y un ángulo entre el vector de posición del átomo de Ar y el eje  $z$  de  $8.63^\circ$ .

La vibración más alejada de la anarmonicidad es la de baja frecuencia correspondiente al del modo de flexión a lo largo de la coordenada  $y$ . Su frecuencia vibracional fundamental ( $22.0 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponde al valor experimental de  $22.5 \text{ cm}^{-1}$ , observado en el espectro Raman del estado electrónico fundamental  $S_0$ .<sup>74</sup> Una frecuencia similar de  $21 \text{ cm}^{-1}$  ha sido medida para el primer estado electrónico excitado  $S_1$ .<sup>73</sup> La baja frecuencia y la fuerte anarmonicidad de este modo es causada por una superficie plana a lo largo de la coordenada  $y$ . La frecuencia calculada a lo largo de la coordenada  $x$  para el modo de flexión ( $33.2 \text{ cm}^{-1}$ ) se compara bien con el valor observado ( $33.5 \text{ cm}^{-1}$ ) para el estado fundamental  $S_0$ <sup>74</sup> y para el primer excitado ( $34 \text{ cm}^{-1}$ )  $S_1$ .<sup>73</sup> Sin embargo, esta frecuencia ha sido asignada en Ref.73 al segundo sobretono del modo de flexión a lo largo del eje  $x$ . Esta misma asignación ha sido propuesta también para otros complejos<sup>73</sup>. Esta frecuencia es casi la misma que la frecuencia de flexión en el benceno-argón. Esto es debido a que el plano  $xz$  no contiene el átomo de flúor, por tanto las superficies del fluorobenceno-argón y benceno-argón son similares en este plano. Un análisis pormenorizado del espectro rotacional del complejo benceno-argón reveló que la frecuencia observada del modo de flexión debía ser la frecuencia fundamental, no el segundo sobretono.<sup>127</sup>

La frecuencia fundamental para el modo de tensión,  $44.4 \text{ cm}^{-1}$ , calculada a partir de la superficie no ha sido observada en el espectro Raman. Mientras que la correspondiente frecuencia de  $47 \text{ cm}^{-1}$  ha sido medida para el primer estado electrónico excitado  $S_1$ .<sup>73</sup> La frecuencia de tensión calculada debe ser considerada como una buena estimación del valor real, dado que las diferencias en las frecuencias vibracionales de los estados electrónicos  $S_0$  y  $S_1$  son del orden de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

El primer estado excitado de tensión está fuertemente mezclado con el segundo sobretono (0,2,0) del modo de flexión lo cual se puede ver claramente en la Tabla XXXIV. Por tanto, los números cuánticos dados no describen el carácter real de estos estados. Esto es aplicable a la mayoría de los estados vibracionales elevados.

Los dos estados siguientes (1,1,0) y (0,3,0) difieren sólo en  $0.6 \text{ cm}^{-1}$ . Aparentemente se corresponden con una sola frecuencia observada de  $54 \text{ cm}^{-1}$ . La frecuencia observada de  $70 \text{ cm}^{-1}$  probablemente corresponde al segundo sobretono de tensión.<sup>73</sup>

Las frecuencias vibracionales de los estados de energía alta, recogidas en la Tabla XXXIV, deben de ayudar en los estudios experimentales del espectro y de la dinámica del fluorobenceno-argón.

La determinación del espectro rovibracional del **p-difluorobenceno-argón ( $S_0$ )** se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.3 para este complejo.

Los valores particulares de los parámetros, que aparecen en  $\hat{H}_v$ , usados en esta determinación están dados en la Tabla XXXV.

**Tabla XXXV.** Conjunto de funciones base y parámetros para el cálculo de los estados  $J=0$  del p-difluorobenceno-argón.

$\gamma_x = 2.699587 \text{ \AA}^{-1}$	$\gamma_y = \gamma_x$	$\gamma_z = 8.098761 \text{ \AA}^{-1}$
$x_0 = y_0 = 0$	$z_0 = 3.5 \text{ \AA}$	$N_x = N_y = N_z = 40$
$I_x = 89.6445 \text{ amu-\AA}^2$	$I_y = 353.908 \text{ amu-\AA}^2$	$I_z = 443.549 \text{ amu-\AA}^2$
$m_{\text{pDFB}} = 114.0312 \text{ amu}$	$m_{\text{Ar}} = 39.948 \text{ amu}$	$\mu = 29.5849 \text{ amu}$

Los valores específicos de todos los parámetros DVR elegidos para este estudio también están dados en la Tabla XXXV. Las funciones base primitivas tienen de dimensión  $N_x \times N_y \times N_z = 64000$  (Ecuación 67). Para obtener los resultados finales fue usado un proceso de filtro en 50 energías entre  $-353.4 \text{ cm}^{-1}$  y  $-219.5 \text{ cm}^{-1}$ . Muchas de estas energías fueron obtenidas como valores propios en un proceso de filtro-diagonalización previo, realizado empleando unos pocos pasos de Chebyshev. Las restantes energías fueron escogidas en intervalos igualmente espaciados dentro del rango anterior. Los resultados de los estados con  $J=0$ , determinados de forma que no sobrepasen los  $100 \text{ cm}^{-1}$  sobre la energía  $E_{(0,0,0)} = -348.57 \text{ cm}^{-1}$ , se presentan en la Tabla XXXVI. Las asignaciones de los estados dados en la Tabla XXXVI están basadas en a) los valores de la desviaciones en  $x, y, z$  ( $\langle \Delta x \rangle, \langle \Delta y \rangle, \langle \Delta z \rangle$ ) para cada función propia y (b) en la estructura nodal de cada función propia. Las asignaciones están dadas en términos de un número cuántico en cada uno de los tres modos intermoleculares,  $n_x, n_y, n_z$ , en conformidad con la nomenclatura de la Ref. 82. Estos tres modos se corresponden respectivamente, con el movimiento de traslación relativo del Ar y del p-difluorobenceno en las direcciones  $\hat{x}, \hat{y}$  y  $\hat{z}$ .

**Tabla XXXVI.** Estados con  $J=0$  calculados para el p-difluorobenceno-Ar ( $S_0$ ).

N	$\Gamma$	$\Delta E^a$	$\langle z \rangle^b$	$\langle \Delta z \rangle^b$	$\langle \Delta x \rangle^b$	$\langle \Delta y \rangle^b$	$n_x, n_y, n_z$
0	A <sub>1</sub>	0.00	3.575	0.116	0.255	0.293	0,0,0
1	B <sub>1</sub>	18.1	3.585	0.117	0.459	0.301	1,0,0
2	A <sub>1</sub>	33.4	3.598	0.131	0.598	0.316	2,0,0
3	B <sub>2</sub>	34.3	3.595	0.119	0.270	0.532	0,1,0
4	A <sub>1</sub>	41.6	3.631	0.191	0.321	0.352	0,0,1
5	B <sub>1</sub>	47.3	3.605	0.133	0.758	0.328	3,0,0
6	A <sub>2</sub>	50.7	3.605	0.120	0.489	0.549	1,1,0
7	A <sub>1</sub>	59.5	3.609	0.134	0.921	0.344	4,0,0
8	B <sub>1</sub>	59.9	3.642	0.191	0.531	0.369	1,0,1
9	B <sub>2</sub>	64.2	3.616	0.133	0.641	0.579	2,1,0
10	A <sub>1</sub>	66.8	3.619	0.132	0.297	0.708	0,2,0
11	B <sub>1</sub>	70.1	3.606	0.135	1.099	0.363	5,0,0
12	B <sub>2</sub>	71.8	3.647	0.184	0.348	0.642	0,1,1
13	A <sub>1</sub>	73.5	3.658	0.212	0.686	0.392	2,0,1
14	A <sub>2</sub>	76.2	3.619	0.133	0.828	0.603	3,1,0
15	A <sub>1</sub>	79.1	3.612	0.167	1.198	0.391	6,0,0
16	A <sub>1</sub>	81.2	3.674	0.229	0.604	0.422	0,0,2
17	B <sub>1</sub>	81.5	3.627	0.136	0.561	0.724	1,2,0
18	B <sub>1</sub>	84.9	3.612	0.178	1.268	0.409	7,0,0
19	B <sub>2</sub>	86.4	3.616	0.135	1.031	0.634	4,1,0
20	A <sub>2</sub>	88.0	3.654	0.184	0.593	0.674	1,1,1
21	B <sub>1</sub>	88.8	3.630	0.192	1.146	0.426	3,0,1
22	A <sub>1</sub>	92.0	3.582	0.160	1.470	0.519	8,0,0
23	A <sub>1</sub>	93.5	3.620	0.151	0.970	0.715	2,2,0
24	A <sub>2</sub>	94.8	3.601	0.138	1.269	0.675	5,1,0
25	B <sub>2</sub>	96.8	3.646	0.160	0.475	0.873	0,3,0
26	B <sub>1</sub>	98.8	3.619	0.211	1.312	0.490	1,0,2
27	B <sub>2</sub>	99.7	3.619	0.179	1.144	0.722	2,1,1
28	A <sub>1</sub>	100.0	3.664	0.187	0.403	0.863	0,2,1

<sup>a</sup> Energía en  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a la energía  $E_{(0,0,0)} = -348.57 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>b</sup> Valores en Å.

Este estudio nos da un valor para  $D_0$  de  $348.57 \text{ cm}^{-1}$ , próximo al determinado en la Ref. 82. El resultado dista bastante de los límites determinados experimentalmente en la Ref. 80, pero se acerca más al resultado más reciente,  $339 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  de la Ref. 126 (ver Tabla XXX).

La comparación de los resultados de la Tabla XXXVI con los resultados de los cálculos de la estructura de los niveles intermoleculares de la Ref. 82, derivados de una superficie de energía potencial calculada con el método MP2 y corregida usando resultados CCSD(T),<sup>78</sup> revela una concordancia sustancial. Las frecuencias fundamentales del modo de tensión ( $41.6 \text{ cm}^{-1}$  en este estudio y  $41.7 \text{ cm}^{-1}$  en el estudio de la Ref. 82) y modo de flexión a lo largo del eje  $\hat{y}$  ( $34.3 \text{ cm}^{-1}$  para ambos) son similares para los dos estudios y próximas a los valores experimentales (hay que tener en cuenta que el valor experimental pertenece al estado electrónico excitado  $S_1$  y no al fundamental  $S_0$ ).<sup>87</sup> La discrepancia más significativa entre ambos resultados deriva de la diferencia en la frecuencia fundamental para el modo de flexión a lo largo de  $\hat{x}$  ( $18.1 \text{ cm}^{-1}$  en este estudio y  $17.7 \text{ cm}^{-1}$  en el estudio de la Ref. 82). Esto hace que las diferencias en la estructura de los niveles calculados aumenten a medida que aumenta la energía. Para verificar la precisión de las superficies de energía potencial se debería disponer de información experimental en el estado  $S_0$  para los estados intermoleculares del p-difluorobenceno-argón.

En la Tabla XXXVII se presentan las constantes rotacionales para varios estados intermoleculares del p-difluorobenceno-argón, también se incluyen las determinadas experimentalmente para el nivel fundamental.<sup>87,88</sup>

La concordancia entre los valores calculados y los experimentales es bastante buena, con desviaciones del orden del 1%. Es importante señalar que los valores experimentales fueron determinados usando dos aproximaciones.<sup>88</sup> Primero,  $A$  para el complejo fue fijada al valor de  $C$  para el nivel del punto cero del p-difluorobenceno. Segundo, para obtener  $B$  y  $C$  el complejo fue tomado como rígido con el átomo de Ar sobre el eje  $\hat{z}$ .

**Tabla XXXVII.** Constantes rotacionales calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para los estados vibracionales intermoleculares seleccionados del **p-difluorobenceno–Ar ( $S_0$ )**.

Estado vibracional	A	B	C
(0,0,0)	0.03819	0.03590	0.02293
	(0.03801) <sup>a</sup>	(0.03645) <sup>a</sup>	(0.02320) <sup>a</sup>
(1,0,0)	0.03849	0.03565	0.02275
(2,0,0)	0.03878	0.03538	0.02257
(0,1,0)	0.03830	0.03516	0.02261
(0,2,0)	0.03844	0.03436	0.02227
(0,0,1)	0.03828	0.03504	0.02253
(0,0,2)	0.03883	0.03423	0.02206

<sup>a</sup> Valores experimentales (Ref. 88).

Para las transiciones en las cuales la simetría del estado vibracional intermolecular es la misma en los estados electrónicos fundamental y excitado, el factor determinante de la intensidad de la transición es el factor de Franck-Condon (ver por ejemplo Ref. 82). La intensidad de una banda de este tipo puede ser, por tanto, a menudo atribuida semicuantitativamente a desplazamientos conocidos en la geometría de equilibrio. Las bandas resultado de ir de los estados  $S_1 \leftarrow S_0$  del p-difluorobenceno-argón correspondientes a los niveles fundamental y primer sobretono de tensión intermoleculares (las cuales son,  $(0, 0, 1) \leftarrow (0, 0, 0)$  y  $(0, 0, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$ ) observadas a  $0_0^0 + 41.549 \text{ cm}^{-1}$  y  $0_0^0 + 80.652 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, son de este tipo.<sup>87</sup>

Cuando hay un cambio en la simetría vibracional durante el transcurso de la transición, o sea el factor de Franck-Condon es cero, un cálculo de la intensidad relativa debe contar explícitamente con la dependencia del momento dipolar electrónico de transición de las coordenadas intermoleculares. Algunos grupos aconsejan emplear la aproximación de Herzberg-Teller para expandir las funciones de onda electrónicas en series de Taylor entorno a las posiciones de equilibrio nuclear (ver por ej. Ref. 128). Otros han usado métodos químico-cuánticos para calcular directamente las funciones de

onda electrónicas en un conjunto de configuraciones nucleares (ver Ref. 82). El principal desafío con ambas aproximaciones es que requieren funciones de onda muy precisas de los estados electrónicos excitados, lo cual puede ser difícil de obtener para especies como el p-difluorobenceno-Ar. Una aproximación alternativa es la que hace uso de que una transición  $S_1 \leftarrow S_0$  en un complejo como el p-difluorobenceno-Ar es esencialmente una transición localizada en el p-difluorobenceno.<sup>129,130</sup> Es una aproximación razonable, por tanto, se toma el momento dipolar de transición electrónico como si fuera el mismo que en el p-difluorobenceno. El momento de transición para una transición vibracional en una especie como el p-difluorobenceno-Ar puede ser obtenido calculando los elementos de la matriz vibracional del dipolo de transición del p-difluorobenceno en el marco de Eckart del complejo. Una “receta” para hacer esto ha sido presentada en la Ecuación (5.3) de la Ref. 130 y ya ha sido aplicada en el estudio del benceno-argón. Este cálculo requiere sólo conocimientos del elemento matricial del momento dipolar de transición electrónico de la molécula aislada, las funciones de onda vibracionales intermoleculares involucradas en la transición rovibracional, y los ángulos de Euler que rotan en un sistema coordenado fijo en la molécula aislada dentro del sistema  $BF_E$  del complejo.

Calculamos las intensidades para varias bandas intermoleculares ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) de interés en el p-difluorobenceno-argón. Para la banda  $(0, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$  usamos esta última aproximación. Los resultados de los cálculos de los niveles vibracionales fueron usados para las funciones propias intermoleculares relevantes, de los estados fundamental y excitado. Los factores de Franck-Condon para las bandas  $(0, 0, 1) \leftarrow (0, 0, 0)$  y  $(0, 0, 2) \leftarrow (0, 0, 0)$  fueron calculados modelando el modo de van der Waals de tensión en ambos estados electrónicos como un oscilador de Morse monodimensional,<sup>131</sup> con los parámetros elegidos conforme a los resultados experimentales. Esto es, para el potencial de Morse en ambos estados electrónicos se usa la misma frecuencia fundamental ( $41.5 \text{ cm}^{-1}$ ) pero la posición de equilibrio del Ar se toma de forma que  $z_e'' = 3.529 \text{ \AA}$  en el estado fundamental y  $z_e' = 3.469 \text{ \AA}$  en el estado excitado. Nuestros resultados predicen una apreciable intensidad para el modo de tensión fundamental (de forma similar al estudio de la Ref. 82), (6.5% de la banda  $0_0^0$  del complejo) y un par de órdenes de magnitud menor para el sobretono de tensión (0.02%). El resultado más novedoso que aporta este estudio es la predicción de una apreciable intensidad relativa — 0.43% — para la banda  $(0, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ . Siendo

este valor dos órdenes de magnitud mayor que el obtenido en la Ref. 82. El resultado es significativo porque los experimentos muestran que la banda en cuestión es una de las tres más intensas en el espectro vibracional del p-difluorobenceno-argón. Este trabajo muestra que esta intensidad es realmente explicable en términos del promedio vibracional del momento de transición del p-difluorobenceno. Se espera que una determinación exacta de la superficie potencial del estado excitado  $S_1$ , similar a la realizada para el benceno-argón,<sup>77-79</sup> permita entender todas las intensidades observadas en las bandas vibracionales de van der Waals de este complejo.

La determinación del espectro rovibracional del **p-difluorobenceno-argón (S<sub>1</sub>)** se realizó de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 3.3 para este complejo. Los valores de los parámetros, que aparecen en  $\hat{H}_v$ , utilizados en esta determinación son los mismos que los utilizados para el estado fundamental (Tabla XXXV); a excepción de los parámetros inerciales  $I_x$ ,  $I_y$  y  $I_z$  que están tomados para el primer estado excitado del p-difluorobenceno y toman los valores 95.66, 352.38 y 447.83 amu-Å<sup>2</sup>, respectivamente.

Los resultados de los estados con  $J = 0$  determinados de forma que no sobrepasen los 102 cm<sup>-1</sup> sobre la energía  $E_{(0,0,0)}$ , la cual es -384.527 cm<sup>-1</sup>, están presentados en la Tabla XXXVIII. Las asignaciones de los estados dados en la Tabla XXXVIII están basadas en a) los valores de las desviaciones en  $x$ ,  $y$ ,  $z$  ( $\langle \Delta x \rangle$ ,  $\langle \Delta y \rangle$ ,  $\langle \Delta z \rangle$ ) para cada función propia y (b) en la estructura nodal de cada función propia. Las asignaciones están dadas en términos de un número cuántico en cada uno de los tres modos intermoleculares,  $n_x$ ,  $n_y$ ,  $n_z$ , en conformidad con la nomenclatura de la Ref. 82. Estos tres modos se corresponden, respectivamente, con el movimiento de traslación relativo del Ar y del p-difluorobenceno en las direcciones  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  y  $\hat{z}$ .

Este estudio nos da un valor para  $D_0$  mayor que el determinado experimentalmente en las Ref. 80 y Ref. 91 y dentro de los límites determinados en la Ref. 89 (ver Tabla XXXIII). El valor de  $D_0$  es 35.96 cm<sup>-1</sup> mayor que el correspondiente al estado fundamental. Las frecuencias fundamentales del modo de tensión (42.575 cm<sup>-1</sup>) y modo de flexión a lo largo del eje  $\hat{y}$  (35.543 cm<sup>-1</sup>) están muy próximas a las determinadas experimentalmente ( $41 \pm 2$  cm<sup>-1</sup> para el modo de tensión en la Ref. 80; 42 y 34 cm<sup>-1</sup> para los modos de tensión y flexión a lo largo de la dirección  $\hat{y}$  en la Ref. 86).

La barrera energética para el movimiento del átomo de Ar entorno al anillo del p-difluorobenceno es estimada en 155.718 cm<sup>-1</sup>, siendo considerablemente menor a la estimada en la Ref. 76.

En la Tabla XXXIX se presentan las constantes rotacionales para varios estados intermoleculares del p-difluorobenceno-argón, también se incluyen las determinadas experimentalmente para el estado excitado S<sub>1</sub> del p-difluorobenceno-Ar.<sup>87,88</sup>

La concordancia entre los valores calculados y los experimentales es muy buena. Es importante señalar que los valores experimentales fueron determinados usando dos aproximaciones.<sup>88</sup> Primero,  $A$  para el complejo fue fijada al valor de  $C$  para el nivel del punto cero del p-difluorobenceno. Segundo, para obtener  $B$  y  $C$  el complejo fue tomado

como rígido con el átomo de Ar sobre el eje  $\hat{z}$ .

**Tabla XXXVIII.** Estados con  $J=0$  calculados para el p-difluorobenceno-Ar ( $S_1$ ).

N	$\Gamma$	$\Delta E^a$	$n_x, n_y, n_z$
1	A1	0.000	0,0,0
2	B1	16.767	1,0,0
3	A1	31.476	2,0,0
4	B2	35.543	0,1,0
5	A1	42.575	0,0,1
6	B1	44.717	3,0,0
7	A2	51.161	1,1,0
8	A1	56.595	4,0,0
9	B1	59.585	1,0,1
10	B2	64.695	2,1,0
11	B1	67.296	5,0,0
12	A1	69.630	0,2,0
13	A1	73.406	2,0,1
14	B2	74.310	0,1,1
15	A2	76.782	3,1,0
16	A1	77.218	6,0,0
17	A1	82.843	0,0,2
18	B1	83.809	1,2,0/7,0,0
19	B1	84.677	7,0,0/1,2,0
20	B2	87.485	4,1,0
21	B1	87.939	3,0,1
22	A2	90.034	1,1,1
23	A1	92.940	8,0,0
24	A1	96.522	2,2,0
25	A2	96.991	5,1,0
26	A1	99.104	4,0,1
27	B1	99.934	1,0,2
28	B1	101.203	9,0,0

<sup>a</sup> Energía en  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a la energía  $E_{(0,0,0)} = -384.527 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabla XXXIX.** Constantes rotacionales calculadas (en  $\text{cm}^{-1}$ ) para los estados vibracionales intermoleculares seleccionados del **p-difluorobenzene-Ar ( $S_1$ )**.

Estado vibracional	A	B	C
(0,0,0)	0.03783	0.03644	0.02337
	(0.03765) <sup>a</sup>	(0.03690) <sup>a</sup>	(0.02355) <sup>a</sup>
(0,1,0)	0.03794	0.03572	0.02306
(0,0,1)	0.03788	0.03560	0.02299

<sup>a</sup>Valores experimentales, Ref. 88.

## **5. CONCLUSIONES.**

En esta tesis hemos comprobado la idoneidad del método CCSD(T)<sup>1</sup> y de las bases de Dunning<sup>2-3</sup> en la determinación de superficies de energía potencial intermolecular precisas para complejos de van der Waals. Estas superficies fueron utilizadas para la obtención del espectro rovibracional de algunos de estos complejos, estando los niveles calculados en buena concordancia con los determinados experimentalmente. También se puso de manifiesto, especialmente en los complejos de tres átomos, la importancia de realizar un estudio previo para seleccionar el conjunto de funciones base a utilizar, así como la importancia de incluir en estas bases funciones “midbond”.

La superficie del complejo He-HF<sup>5</sup> presenta dos mínimos con configuraciones lineales, He-HF y He-FH, las distancias entre el átomo de He y el centro de masas de la molécula HF son 3.1662 Å y 2.9989 Å, respectivamente y las energías de enlace de estos mínimos son -43.844 y -26.169 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La energía de los niveles rovibracionales fue determinada por medio de dos métodos, encontrándose buena concordancia entre los resultados de ambos.

La superficie del He-HCl<sup>6</sup> está caracterizada por dos mínimos lineales, correspondientes a las geometrías He-ClH y He-HCl, con unas distancias entre el átomo de He y el centro de masas del HCl de 3.3493 Å y 3.8321 Å, y unas energías de -32.740 y -31.159 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Estos resultados mejoran claramente determinaciones previas.<sup>31,47,49-50</sup> Los resultados obtenidos para el espectro rovibracional están de acuerdo con los datos experimentales disponibles,<sup>37</sup> mejorando estudios teóricos previos<sup>51</sup>.

La superficie obtenida para el complejo He-HBr<sup>7</sup> presenta dos mínimos, el mínimo absoluto tiene una energía de -37.1028 cm<sup>-1</sup> y está localizado en la geometría lineal He-BrH con el átomo de He a una distancia de 3.4112 Å con respecto al centro de masas del HBr. El mínimo secundario se presenta para la configuración lineal He-HBr y está caracterizado por una distancia entre el átomo de He y el centro de masas del HBr de 4.1188 Å y por una energía de -27.6626 cm<sup>-1</sup>. Los niveles rovibracionales del complejo y varias de sus especies isotópicas se calcularon usando dos superficies de energía potencial distintas, obteniéndose diferencias considerables en los valores de los niveles determinados con una y otra superficie.

El complejo He-HI<sup>8</sup> presenta dos mínimos, correspondiendo el mínimo global a la geometría lineal He-IH con el átomo de He a 3.6173 Å y con una energía de -37.2858 cm<sup>-1</sup>. El mínimo secundario se presenta para la geometría lineal He-HI, la distancia entre el átomo de He y el centro de masas del HI para este mínimo es de 4.4242 Å y tiene una energía de -24.5219 cm<sup>-1</sup>. Para este complejo y su especie deuterada se obtuvieron los niveles rovibracionales a partir de la superficie de energía potencial intermolecular determinada.

La superficie del complejo Ne-HCl<sup>9</sup> presenta dos mínimos lineales para las geometrías Ne-ClH y Ne-HCl, con unas distancias entre el átomo de Ne y el centro de masas del HCl de 3.3980 Å y 3.8334 Å, y unas energías de -65.10 y -66.91 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Comparando estos resultados con los resultados previos disponibles concluimos que los potenciales empíricos necesitan ser revisados<sup>55,58</sup> y la determinación teórica previa está mal.<sup>60</sup> El espectro de este complejo, evaluado para diferentes especies isotópicas a partir de la superficie de energía potencial, se compara bien con los datos experimentales disponibles.<sup>56</sup>

La superficie determinada para el complejo He-NH<sub>3</sub><sup>10</sup> presenta tres mínimos equivalentes resultado de las rotaciones de 0°, 120° y 240° entorno al eje de simetría C<sub>3</sub> de la molécula de NH<sub>3</sub> del punto (0.0000 -0.2048 -3.1858) Å y tienen una energía de -34.7628 cm<sup>-1</sup>. Este resultado está en concordancia con los estudios previos más precisos<sup>65-66</sup> y dista mucho de los resultados obtenidos en la Ref. 61.

Para el fluorobenceno-argón<sup>11</sup> se encontraron dos mínimos equivalentes localizados por encima y por debajo del plano del fluorobenceno en las posiciones  $(x, y, z) = (0, 0.393, \pm 3.540)$  Å y tienen una energía de enlace de 391.1 cm<sup>-1</sup>, la cual se compara bien con los datos experimentales. La forma global de la superficie de energía potencial es similar a la del benceno-argón con excepción de la deformación asimétrica producida por la presencia del átomo de flúor. Los datos obtenidos para el espectro están en buen acuerdo con los datos experimentales,<sup>71,74</sup> siendo incluso posible corregir algunas asignaciones previas.

La superficie de energía potencial del p-difluorobenceno-argón (S<sub>0</sub>)<sup>12</sup> presenta dos mínimos equivalentes, localizados sobre el eje C<sub>2</sub> que pasa por el centro de masas del p-difluorobenceno y es perpendicular a éste, a una distancia de ± 3.5290 Å y con una energía de enlace de -398.856 cm<sup>-1</sup>. Esta superficie mejora claramente las superficies MP2 de la Ref. 82. Con respecto a la superficie aug-cc-pVDZ/MP2 de dicha referencia,

en las proximidades del mínimo absoluto las diferencia en términos energéticos están entorno a los  $3 \text{ cm}^{-1}$ , pero en otras regiones éstas son mucho mayores llegando a tomar valores de  $98.9 \text{ cm}^{-1}$ . Si comparamos esta superficie con las del benceno- y fluorobenceno-argón, vemos que la adición del segundo flúor hace que la interacción entre el átomo de Ar y la molécula aromática aumente considerablemente. El espectro rovibracional obtenido a partir de esta superficie está en buena concordancia con los datos experimentales.<sup>87-88</sup> En relación con los datos de la Ref. 82, la mayor diferencia es la predicción de una apreciable intensidad para la banda  $(0, 1, 0) \leftarrow (0, 0, 0)$ .

La superficie de energía potencial para el p-difluorobenceno-argón ( $S_1$ )<sup>4</sup> presenta dos mínimos equivalentes localizados por encima y por debajo del centro de masas del p-difluorobenceno en dos posiciones equivalentes a  $\pm 3.4736 \text{ \AA}$  del centro del anillo y con una energía de enlace de  $-435.233 \text{ cm}^{-1}$ . La barrera energética para el movimiento del átomo de Ar entorno al anillo del p-difluorobenceno es estimada en  $155.718 \text{ cm}^{-1}$ .

La energía de disociación  $D_e$  es mayor y la distancia de enlace menor que las obtenidas para el estado fundamental.<sup>12</sup> La distancia de enlace y energía de disociación  $D_e$  son menores que las obtenidas para el estado excitado  $S_1$  en la Ref. 81. La forma general de la superficie es similar a la del estado fundamental, presentando una interacción más fuerte. Los niveles vibracionales y constantes rotacionales determinados concuerdan bien con los determinados experimentalmente.<sup>80,86-88</sup>

## 6. Apéndice.

**Tabla XL.** Energías de interacción para el He-HF, calculadas con la base aug-cc-pV5Z-33211 y el método CCSD(T).

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
2.7000	0	61.081	2.8500	90	1.807
2.8000	0	6.598	2.9000	90	-4.368
2.8500	0	-10.696	2.9500	90	-8.908
2.8600	0	-13.656	3.0000	90	-12.156
2.8749	0	-17.476	3.5000	90	-14.442
2.8900	0	-21.029	3.6608	90	-12.024
2.9000	0	-23.200	4.0000	90	-7.635
2.9500	0	-31.962	4.5000	90	-3.796
3.0000	0	-37.820	5.0000	90	-1.966
3.0749	0	-42.591	5.5000	90	-1.080
3.1500	0	-44.017	2.5000	120	129.372
3.2500	0	-42.738	2.6000	120	65.676
3.2600	0	-42.468	2.7500	120	14.014
3.5000	0	-33.269	2.8500	120	-3.157
3.6500	0	-27.044	2.9000	120	-8.581
3.7500	0	-23.300	2.9500	120	-12.459
3.8500	0	-19.977	3.0000	120	-15.114
4.0000	0	-15.789	3.5000	120	-14.794
4.2500	0	-10.664	4.0000	120	-7.633
4.5000	0	-7.278	4.5000	120	-3.786
5.0000	0	-3.567	5.0000	120	-1.968
5.5000	0	-1.878	5.5000	120	-1.087
6.0000	0	-1.053	6.0000	120	-0.634
7.0000	0	-0.387	2.5000	135	109.412
2.5000	15	282.719	2.3000	150	311.593
2.5000	30	224.032	2.4000	150	171.941
2.6000	30	111.126	2.5000	150	86.364
2.7500	30	20.197	2.6000	150	35.015
2.8500	30	-9.484	2.6500	150	18.068
2.9000	30	-18.809	2.7500	150	-4.106
2.9500	30	-25.241	2.8000	150	-10.942
3.0000	30	-29.567	2.8500	150	-15.771
3.5000	30	-26.208	3.0000	150	-22.306
4.0000	30	-12.781	3.5000	150	-15.735
4.5000	30	-6.035	4.0000	150	-7.729
5.0000	30	-3.018	4.5000	150	-3.808
5.5000	30	-1.614	5.0000	150	-1.991

**Tabla XL: (Continuación)**

R (Å)	θ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	θ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
3.1641	31	-33.773	5.5000	150	-1.109
2.5000	45	172.538	2.5000	165	67.788
2.5000	60	147.092	2.5000	180	60.674
2.6000	60	75.369	2.6000	180	17.117
2.7500	60	16.502	2.7000	180	-7.059
2.8500	60	-3.320	2.8000	180	-19.449
2.9000	60	-9.638	2.9000	180	-24.833
2.9500	60	-14.184	2.9580	180	-25.970
3.0000	60	-17.319	3.0000	180	-26.189
3.5000	60	-17.274	3.0100	180	-26.181
4.0000	60	-8.890	3.2500	180	-22.231
4.5000	60	-4.364	3.5000	180	-16.163
5.0000	60	-2.243	3.7500	180	-11.226
5.5000	60	-1.224	4.0000	180	-7.741
6.0000	60	-0.705	4.5000	180	-3.800
2.5000	90	142.970	5.0000	180	-1.100
2.6000	90	76.290	5.5000	180	-1.114
2.7500	90	20.883	6.0000	180	-0.658
2.8500	90	1.807			

**Tabla XLI.** Energías de interacción para el **He-HCl**, calculadas con la base aug-cc-pV5Z-33211 y el método CCSD(T).

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
3.5000	0	-8.213	3.4000	90	-3.594
3.6000	0	-22.085	3.5000	90	-11.172
3.6610	0	-26.806	3.6000	90	-15.197
3.7500	0	-30.302	3.7500	90	-17.229
3.7750	0	-30.749	3.0800	150	10.098
3.8500	0	-31.084	8.0000	120	-0.254
4.0000	0	-28.918	4.0000	90	-15.672
4.2500	0	-22.391	4.2500	90	-12.389
4.5000	0	-16.186	4.5000	90	-9.290
5.0000	0	-8.112	5.0000	90	-5.017
6.0000	0	-2.305	6.0000	90	-1.585
7.0000	0	-0.819	7.0000	90	-0.597
8.0000	0	-0.345	8.0000	90	-0.259
3.3000	30	14.202	3.4350	150	-24.189
3.4000	30	-7.500	3.5000	150	-24.714
3.5000	30	-19.711	3.6000	150	-24.219
3.6000	30	-25.727	3.6610	150	-23.422
3.7500	30	-28.044	3.7500	150	-21.874
3.7750	30	-27.954	4.0000	150	-16.795
4.0000	30	-24.288	4.2500	150	-12.269
4.2500	30	-18.426	4.5000	150	-8.832
4.5000	30	-13.357	5.0000	150	-4.629
5.0000	30	-6.846	6.0000	150	-1.472
6.0000	30	-2.033	7.0000	150	-0.565
7.0000	30	-0.741	8.0000	150	-0.249
8.0000	30	-0.316	3.2500	90	18.727
3.2500	60	8.044	3.0000	180	-4.635
3.3000	60	-0.183	3.0800	180	-18.687
3.4000	60	-11.302	3.1500	180	-26.097
3.5000	60	-17.382	3.2500	180	-31.374
3.6000	60	-20.212	3.5000	180	-30.742
3.7500	60	-20.889	3.6000	180	-28.236
3.7750	60	-20.741	3.7500	180	-23.973
4.0000	60	-17.879	4.0000	180	-17.374
4.2500	60	-13.762	4.2500	180	-12.311

**Tabla XLI:** (continuación)

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
4.5000	60	-10.173	4.5000	180	-8.717
5.0000	60	-5.420	5.0000	180	-4.513
6.0000	60	-1.695	6.0000	180	-1.438
7.0000	60	-0.636	7.0000	180	-0.555
8.0000	60	-0.275	8.0000	180	-0.246
3.6610	90	-16.466	3.2500	150	-15.751
3.2500	120	10.771	3.7500	15	-29.940
3.3000	120	2.680	4.0000	15	-27.578
3.4000	120	-8.303	4.2500	15	-21.200
3.5000	120	-14.391	4.5000	15	-15.313
3.6000	120	-17.328	3.7500	45	-24.501
3.7500	120	-18.277	4.0000	45	-20.633
4.0000	120	-15.829	4.2500	45	-15.656
4.2500	120	-12.237	4.5000	45	-11.434
4.5000	120	-9.068	3.7500	75	-18.387
5.0000	120	-4.853	4.0000	75	-16.325
6.0000	120	-1.537	7.0000	120	-0.582
3.3500	180	-32.686	3.2000	150	-10.620
3.4350	180	-31.963			

**Tabla XLII.** Energías de interacción para el **He-HBr**, calculadas con la base aug-cc-pVQZ-33211 y el método CCSD(T).

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
3.7000	0	6.607	3.5000	90	6.573
3.7500	0	-3.908	3.6000	90	-4.624
3.8000	0	-11.832	3.6608	90	-9.098
3.9000	0	-21.852	4.0000	90	-16.757
4.0000	0	-26.529	4.5000	90	-11.730
4.2000	0	-27.357	5.0000	90	-6.615
4.5000	0	-21.232	5.5000	90	-3.676
4.6000	0	-18.909	6.0000	90	-2.111
4.7500	0	-15.682	6.5000	90	-1.264
5.0000	0	-11.293	3.4000	60	13.659
5.4000	0	-6.660	3.4999	60	-2.244
5.6000	0	-5.159	3.6000	60	-11.813
5.8000	0	-4.031	3.7500	60	-18.658
5.9000	0	-3.256	3.9000	60	-20.369
6.0000	0	-3.180	3.9998	60	-19.993
6.5000	0	-1.828	4.4998	60	-13.035
3.8004	15	-16.772	3.6997	30	-16.370
4.2000	15	-26.477	3.8995	30	-25.869
5.0003	15	-10.673	3.9998	30	-26.352
3.6997	45	-20.196	6.5000	60	-1.356
3.9996	45	-23.340	3.4999	30	18.034
5.0002	45	-8.019	3.6002	30	-3.808
3.7000	75	-13.219	4.9998	60	-7.205
3.9999	75	-17.742	5.4998	60	-3.970
4.5001	75	-12.123	6.0000	60	-2.268
3.7999	105	-15.225	6.5000	180	-1.123
4.1998	105	-15.259	6.0000	180	-1.846
4.9999	105	-6.481	5.5000	180	-3.190
3.7000	135	-19.970	5.4998	30	-4.948
3.9999	135	-18.919	5.9998	30	-2.754
4.9999	135	-6.163	6.4998	30	-1.615
3.6999	165	-29.445	4.4998	30	-17.473
3.9999	165	-21.557	4.7503	30	-12.830
4.5000	165	-11.329	4.9998	30	-9.307
3.2200	180	-28.239	6.5000	120	-1.213
3.2500	180	-30.046	6.0000	120	-2.018
3.3000	180	-32.862	5.4998	120	-3.508
3.4000	180	-35.729	4.9998	120	-6.333
3.5900	180	-33.975	4.4998	120	-11.439
3.6000	180	-33.736	3.9998	120	-17.606
3.7000	180	-31.012	3.8000	120	-17.330
3.7500	180	-29.510	3.6000	120	-10.300

**Tabla XLII: (continuación).**

<b>R (Å)</b>	<b>θ (grados)</b>	<b>Energía (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>R (Å)</b>	<b>θ (grados)</b>	<b>Energía (cm<sup>-1</sup>)</b>
3.8000	180	-27.974	3.4999	120	-1.664
3.8200	180	-27.357	3.4000	120	12.742
3.8500	180	-26.435	6.5000	150	-1.152
3.8700	180	-25.825	6.0000	150	-1.903
3.9000	180	-24.918	5.4998	150	-3.296
3.9500	180	-23.438	4.9998	150	-5.999
4.0000	180	-22.010	4.4998	150	-11.307
4.1500	180	-18.096	3.9998	150	-20.388
4.2500	180	-15.825	3.8000	150	-24.144
4.5000	180	-11.272	3.6000	150	-26.066
4.7500	180	-8.064	3.4999	150	-23.617
5.0000	180	-5.835			

**Tabla XLIII.** Energías de interacción para el **He-HBr**, calculadas con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211 y el método CCSD(T).

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
3.7000	0	7.767	3.4999	30	19.170
3.7500	0	-2.909	3.6002	30	-2.901
3.8000	0	-10.973	3.6997	30	-15.649
3.9000	0	-21.218	3.8995	30	-25.417
4.0000	0	-26.063	3.9998	30	-25.993
4.2000	0	-27.104	4.4998	30	-17.358
4.5000	0	-21.115	4.7503	30	-12.763
4.6000	0	-18.813	4.9998	30	-9.266
4.7500	0	-15.608	5.4998	30	-4.929
5.0000	0	-11.238	5.9998	30	-2.742
5.4000	0	-6.623	6.4998	30	-1.607
5.6000	0	-5.129	3.4000	60	14.192
5.8000	0	-4.006	3.4999	60	-1.726
5.9000	0	-3.553	3.6000	60	-11.337
6.0000	0	-3.159	3.7500	60	-18.264
6.5000	0	-1.816	3.9000	60	-20.054
3.8004	15	-15.983	3.9998	60	-19.724
4.2000	15	-26.216	4.4998	60	-12.923
5.0003	15	-10.624	4.9998	60	-7.166
3.6997	45	-19.678	5.4998	60	-3.953
3.9996	45	-23.047	6.0000	60	-2.259
5.0002	45	-7.978	6.5000	60	-1.349
3.7000	75	-12.846	3.5000	90	6.865
3.9999	75	-17.478	3.6000	90	-4.285
4.5001	75	-12.006	3.6608	90	-8.753
3.7999	105	-14.918	4.0000	90	-16.491
4.1998	105	-15.048	4.5000	90	-11.606
4.9999	105	-6.431	5.0000	90	-6.570
3.7000	135	-19.750	5.5000	90	-3.657
3.9999	135	-18.668	6.0000	90	-2.100
4.9999	135	-6.097	6.5000	90	-1.257
3.6999	165	-29.400	3.4000	120	12.519
3.9999	165	-21.323	3.4999	120	-1.631
4.5000	165	-11.110	3.6000	120	-10.113
3.0000	180	9.995	3.8000	120	-17.024
3.0500	180	-4.409	3.9998	120	-17.338
3.1000	180	-15.234	4.4998	120	-11.301
3.1500	180	-23.192	4.9998	120	-6.276
3.2000	180	-28.866	5.4998	120	-3.481
3.2200	180	-30.605	6.0000	120	-2.003
3.2500	180	-32.731	6.5000	120	-1.203

**Tabla XLIII:** (continuación).

<b>R (Å)</b>	<b>θ (grados)</b>	<b>Energía (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>R (Å)</b>	<b>θ (grados)</b>	<b>Energía (cm<sup>-1</sup>)</b>
3.3000	180	-35.176	3.4999	150	-23.744
3.4000	180	-37.000	3.6000	150	-25.359
3.5900	180	-34.210	3.8000	150	-23.930
3.6000	180	-33.944	3.9998	150	-20.152
3.7000	180	-31.008	4.4998	150	-11.146
3.7500	180	-29.433	4.9998	150	-5.928
3.8000	180	-27.841	5.4998	150	-3.261
3.8200	180	-27.206	6.0000	150	-1.883
3.8500	180	-26.260	6.5000	150	-1.140
3.8700	180	-25.636	4.5000	180	-11.100
3.9000	180	-24.712	4.7500	180	-7.950
3.9500	180	-23.212	5.0000	180	-5.761
4.0000	180	-21.770	5.5000	180	-3.154
4.1500	180	-17.851	6.0000	180	-1.826
4.2500	180	-15.592	6.5000	180	-1.110

**Tabla XLIV.** Energías de interacción para el **He-HI**, calculadas con la base SDB-aug-cc-pVQZ-33211 y el método CCSD(T).

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
4.0000	0	5.055	3.6000	120	23.625
4.2000	0	-18.949	3.8000	120	-3.810
4.5000	0	-24.107	3.9998	120	-13.917
4.6000	0	-22.837	4.4998	120	-14.121
4.7500	0	-20.117	4.9998	120	-8.636
5.0000	0	-15.279	5.4998	120	-4.918
5.4000	0	-9.283	6.0000	120	-2.838
5.6000	0	-7.215	6.5000	120	-1.699
5.8000	0	-5.635	3.7000	135	-6.336
5.9000	0	-4.993	3.9999	135	-18.409
6.0000	0	-4.432	4.9999	135	-8.466
6.5000	0	-2.523	3.4999	150	-4.770
4.2000	15	-21.663	3.6000	150	-15.195
5.0003	15	-14.439	3.8000	150	-23.402
3.8995	30	-9.610	3.9998	150	-23.366
3.9998	30	-18.070	4.4998	150	-15.026
4.4998	30	-21.345	4.9998	150	-8.317
4.7503	30	-16.746	5.4998	150	-4.608
4.9998	30	-12.559	6.0000	150	-2.652
5.4998	30	-6.837	6.5000	150	-1.597
5.9998	30	-3.808	3.6999	165	-32.247
6.4998	30	-2.220	3.9999	165	-27.274
3.6997	45	3.353	4.5000	165	-15.438
3.9996	45	-20.237	3.2000	180	5.809
5.0002	45	-10.778	3.2200	180	0.230
3.6000	60	22.311	3.2500	180	-7.097
3.7500	60	-1.146	3.3000	180	-16.893
3.9000	60	-12.631	3.4000	180	-29.415
3.9998	60	-16.304	3.5900	180	-37.165
4.4998	60	-15.905	3.6000	180	-37.216
4.9998	60	-9.685	3.7000	180	-36.578
5.4998	60	-5.498	3.7500	180	-35.682
6.0000	60	-3.161	3.8000	180	-34.535
6.5000	60	-1.884	3.8200	180	-34.025
3.7000	75	12.898	3.8500	180	-33.217
3.9999	75	-12.305	3.8700	180	-32.655
4.5001	75	-14.558	3.9000	180	-31.785
3.8000	90	3.611	3.9500	180	-30.288
4.0000	90	-10.426	4.0000	180	-28.761
4.5000	90	-13.997	4.1500	180	-24.260
5.0000	90	-8.940	4.2500	180	-21.474
5.5000	90	-5.152	4.5000	180	-15.601
6.0000	90	-2.978	4.7500	180	-11.271
6.5000	90	-1.778	5.0000	180	-8.184
3.7999	105	2.209	5.5000	180	-4.461

**Tabla XLV.** Energías de interacción para el Ne-HCl, calculadas con la base aug-cc-pV5Z-33211 y el método CCSD(T).

R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	R (Å)	$\theta$ (grados)	Energía (cm <sup>-1</sup> )
3.5000	0	-15.979	3.2500	90	18.293
3.6000	0	-46.760	3.4000	90	-21.915
3.6609	0	-57.147	3.5000	90	-34.509
3.7500	0	-64.911	3.6000	90	-40.364
3.7752	0	-65.912	8.0000	120	-0.521
4.0000	0	-61.997	3.7500	90	-41.791
4.2500	0	-47.830	4.0000	90	-35.701
4.5000	0	-34.401	4.2500	90	-27.381
5.0000	0	-17.064	4.5000	90	-20.160
6.0000	0	-4.778	5.0000	90	-10.664
7.0000	0	-1.689	6.0000	90	-3.308
8.0000	0	-0.712	7.0000	90	-1.233
3.3000	30	29.657	3.2500	150	-33.033
3.4000	30	-17.753	3.4352	150	-52.357
3.5000	30	-43.971	3.5000	150	-53.601
3.6000	30	-56.720	3.6000	150	-52.575
3.7500	30	-61.337	3.6609	150	-50.833
3.7752	30	-61.070	3.7500	150	-47.783
4.0000	30	-52.626	4.0000	150	-36.252
4.2500	30	-39.634	4.2500	150	-26.336
4.5000	30	-28.513	4.5000	150	-18.852
5.0000	30	-14.437	5.0000	150	-9.785
6.0000	30	-4.221	6.0000	150	-3.071
7.0000	30	-1.531	7.0000	150	-1.167
8.0000	30	-0.653	8.0000	150	-0.510
3.2500	60	2.274	8.0000	90	-0.531
3.3000	60	-13.681	3.0000	180	16.917
3.4000	60	-34.559	3.0800	180	-21.125
3.5000	60	-45.182	3.1500	180	-42.038
3.6000	60	-49.314	3.2500	180	-58.351
3.7500	60	-48.619	3.5000	180	-63.033
3.7752	60	-48.018	3.6000	180	-58.708
4.0000	60	-40.032	3.7500	180	-50.448
4.2500	60	-30.155	4.0000	180	-36.868
4.1998	105	-14.906	6.0000	180	-2.563
4.9999	105	-8.792	6.5000	180	-1.548

**Tabla XLV:** (continuación).

<b>R (Å)</b>	<b>θ (grados)</b>	<b>Energía (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>R (Å)</b>	<b>θ (grados)</b>	<b>Energía (cm<sup>-1</sup>)</b>
4.5000	60	-21.972	4.2500	180	-26.164
5.0000	60	-11.498	4.5000	180	-18.497
6.0000	60	-3.534	5.0000	180	-9.521
7.0000	60	-1.314	6.0000	180	-2.999
8.0000	60	-0.567	7.0000	180	-1.149
3.6609	90	-41.742	3.2000	150	-21.310
3.2500	120	8.538	8.0000	180	-0.505
3.3000	120	-6.971	3.7500	15	-64.455
3.4000	120	-27.433	4.0000	15	-59.269
3.5000	120	-38.074	4.2500	15	-45.336
3.6000	120	-42.510	4.5000	15	-32.594
3.7500	120	-42.547	3.7500	45	-55.080
4.0000	120	-35.382	4.0000	45	-45.376
4.2500	120	-26.771	4.2500	45	-33.962
4.5000	120	-19.566	4.5000	45	-24.551
5.0000	120	-10.296	3.7500	75	-44.079
6.0000	120	-3.207	4.0000	75	-37.034
7.0000	120	-1.203	3.0800	150	26.084
3.4352	180	-64.666			

**Tabla XLVI.** Energías de interacción para el **He-NH<sub>3</sub>**, calculadas con la base aug-cc-pVQZ-33211 y el método CCSD(T).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
1.4506	-2.9010	0.8375	0.776	1.2500	-4.3300	2.1651	-4.451
0.0000	-2.9010	1.6750	1.295	1.3750	-4.7630	2.3816	-2.486
0.8375	-2.9010	1.4506	1.032	1.5000	-5.1960	2.5981	-1.437
0.0000	0.0000	3.1000	45.517	1.7500	-6.0620	3.0311	-0.537
0.0000	0.0000	3.2000	12.625	1.3423	1.5500	2.3250	45.631
0.0000	0.0000	3.3000	-6.575	1.3856	1.6000	2.4000	16.836
0.0000	0.0000	3.4000	-17.029	1.4289	1.6500	2.4750	-0.682
0.0000	0.0000	3.5000	-22.010	1.4506	1.6750	2.5125	-6.485
0.0000	0.0000	3.6000	-23.661	1.4722	1.7000	2.5500	-10.812
0.0000	0.0000	3.8000	-22.006	1.5588	1.8000	2.7000	-18.529
0.0000	0.0000	4.0000	-18.078	1.6454	1.9000	2.8500	-18.453
0.0000	0.0000	4.5000	-9.397	1.7321	2.0000	3.0000	-15.818
0.0000	0.0000	5.0000	-4.769	1.9486	2.2500	3.3750	-8.790
0.0000	0.0000	6.0000	-1.436	2.1651	2.5000	3.7500	-4.626
2.8232	0.0569	1.6300	-34.941	2.3816	2.7500	4.1250	-2.510
0.0000	-3.2000	0.0000	36.946	2.5981	3.0000	4.5000	-1.431
0.0000	-3.4000	0.0000	3.758	3.0311	3.5000	5.2500	-0.537
0.0000	-3.5000	0.0000	-4.402	1.2990	-1.5000	2.2500	25.285
0.0000	-3.6000	0.0000	-9.245	1.3423	-1.5500	2.3250	3.536
0.0000	-3.8000	0.0000	-13.013	1.3856	-1.6000	2.4000	-9.316
0.0000	-4.0000	0.0000	-12.846	1.4289	-1.6500	2.4750	-16.383
0.0000	-4.5000	0.0000	-8.356	1.4722	-1.7000	2.5500	-19.756
0.0000	-5.5000	0.0000	-2.627	1.5588	-1.8000	2.7000	-20.509
0.0000	-6.0000	0.0000	-1.515	1.6454	-1.9000	2.8500	-17.907
0.0000	-7.0000	0.0000	-0.563	1.7321	-2.0000	3.0000	-14.569
0.0000	3.2000	0.0000	32.827	1.9486	-2.2500	3.3750	-7.839
0.0000	3.2500	0.0000	23.339	2.1651	-2.5000	3.7500	-4.155
0.0000	3.4000	0.0000	4.263	2.3816	-2.7500	4.1250	-2.289
0.0000	3.6000	0.0000	-7.367	2.5981	-3.0000	4.5000	-1.322
0.0000	3.8000	0.0000	-11.016	3.0311	-3.5000	5.2500	-0.501
0.0000	4.0000	0.0000	-11.139	1.4500	0.0000	2.5115	76.223
0.0000	4.5000	0.0000	-7.480	1.5000	0.0000	2.5981	29.322
0.0000	5.5000	0.0000	-2.405	1.5500	0.0000	2.6847	1.262
0.0000	6.0000	0.0000	-1.395	1.6000	0.0000	2.7713	-14.629
0.0000	7.0000	0.0000	-0.529	1.6500	0.0000	2.8579	-22.810
0.0000	2.7713	1.6000	37.736	1.7000	0.0000	2.9445	-26.220
0.0000	2.8579	1.6500	17.063	1.8000	0.0000	3.1177	-25.716
0.0000	2.9445	1.7000	3.804	1.9000	0.0000	3.2909	-21.668
0.0000	3.0311	1.7500	-4.406	2.0000	0.0000	3.4641	-16.943
0.0000	3.1177	1.8000	-9.218	2.2500	0.0000	3.8971	-8.568
0.0000	3.2909	1.9000	-12.858	2.5000	0.0000	4.3301	-4.378
0.0000	3.4641	2.0000	-12.591	2.7500	0.0000	4.7631	-2.362
0.0000	3.8971	2.2500	-8.075	3.0000	0.0000	5.1962	-1.350
0.0000	4.3301	2.5000	-4.497	3.5000	0.0000	6.0622	-0.510
0.0000	4.7631	2.7500	-2.498	1.3856	2.7713	0.8000	25.710
0.0000	5.1962	3.0000	-1.437	1.4289	2.8579	0.8250	9.439

**Tabla XLVI:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
0.0000	6.0622	3.5000	-0.541	1.4722	2.9445	0.8500	-0.897
0.0000	1.6000	2.7713	48.159	1.5155	3.0311	0.8750	-7.191
0.0000	1.6500	2.8579	18.752	1.5588	3.1177	0.9000	-10.764
0.0000	1.7000	2.9445	0.872	1.6454	3.2909	0.9500	-13.130
0.0000	1.7250	2.9878	-5.052	1.7321	3.4641	1.0000	-12.410
0.0000	1.7500	3.0311	-9.481	1.9486	3.8971	1.1250	-7.810
0.0000	1.8000	3.1177	-14.993	2.1651	4.3301	1.2500	-4.356
0.0000	1.9000	3.2909	-18.051	2.3816	4.7631	1.3750	-2.431
0.0000	2.0000	3.4641	-16.453	2.5981	5.1962	1.5000	-1.404
0.0000	2.2500	3.8971	-9.487	3.0311	6.0622	1.7500	-0.532
0.0000	2.5000	4.3301	-4.976	1.3856	-2.7710	0.8000	21.504
0.0000	2.7500	4.7631	-2.672	1.4289	-2.8580	0.8250	6.135
0.0000	3.0000	5.1962	-1.508	1.4722	-2.9450	0.8500	-3.480
0.0000	3.5000	6.0622	-0.559	1.5155	-3.0310	0.8750	-9.170
0.0000	-2.7710	1.6000	22.752	1.5588	-3.1180	0.9000	-12.309
0.0000	-2.8580	1.6500	6.841	1.6454	-3.2910	0.9500	-14.067
0.0000	-2.9450	1.7000	-3.116	1.7321	-3.4640	1.0000	-12.987
0.0000	-3.0310	1.7500	-9.015	1.9486	-3.8970	1.1250	-7.998
0.0000	-3.1180	1.8000	-12.283	2.1651	-4.3300	1.2500	-4.435
0.0000	-3.2910	1.9000	-14.152	2.3816	-4.7630	1.3750	-2.477
0.0000	-3.4640	2.0000	-13.093	2.5981	-5.1960	1.5000	-1.432
0.0000	-3.8970	2.2500	-8.064	3.0311	-6.0620	1.7500	-0.536
0.0000	-4.3300	2.5000	-4.468	2.2500	1.5000	1.2990	29.014
0.0000	-4.7630	2.7500	-2.494	2.3250	1.5500	1.3423	5.446
0.0000	-5.1960	3.0000	-1.441	2.4000	1.6000	1.3856	-8.547
0.0000	-6.0620	3.5000	-0.539	2.4750	1.6500	1.4289	-16.307
0.0000	-1.5000	2.5981	42.873	2.5125	1.6750	1.4506	-18.584
0.0000	-1.5500	2.6847	14.380	2.5500	1.7000	1.4722	-20.078
0.0000	-1.6000	2.7713	-2.858	2.7000	1.8000	1.5588	-21.134
0.0000	-1.6500	2.8579	-12.736	2.8500	1.9000	1.6454	-18.531
0.0000	-1.7000	2.9445	-17.877	3.0000	2.0000	1.7321	-15.098
0.0000	-1.7500	3.0311	-20.034	3.3750	2.2500	1.9486	-8.122
0.0000	-1.8000	3.1177	-20.365	3.7500	2.5000	2.1651	-4.294
0.0000	-1.9000	3.2909	-18.314	4.1250	2.7500	2.3816	-2.355
0.0000	-2.0000	3.4641	-15.072	4.5000	3.0000	2.5981	-1.356
0.0000	-2.2500	3.8971	-8.146	5.2500	3.5000	3.0311	-0.516
0.0000	-2.5000	4.3301	-4.300	2.1750	-1.4500	1.2557	36.317
0.0000	-2.7500	4.7631	-2.357	2.2500	-1.5000	1.2990	10.068
0.0000	-3.0000	5.1962	-1.356	2.3250	-1.5500	1.3423	-5.770
0.0000	-3.5000	6.0622	-0.512	2.4000	-1.6000	1.3856	-14.790
1.3856	2.7713	1.3856	-1.903	2.4750	-1.6500	1.4289	-19.409
1.4289	2.8579	1.4289	-8.517	2.5125	-1.6750	1.4506	-20.600
1.4722	2.9445	1.4722	-12.034	2.5500	-1.7000	1.4722	-21.249
1.5588	3.1177	1.5588	-13.886	2.7000	-1.8000	1.5588	-20.522

**Tabla XLVI:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
1.6454	3.2909	1.6454	-12.634	2.8500	-1.9000	1.6454	-17.467
1.7321	3.4641	1.7321	-10.500	3.0000	-2.0000	1.7321	-14.068
1.9486	3.8971	1.9486	-5.773	3.3750	-2.2500	1.9486	-7.543
2.1651	4.3301	2.1651	-3.069	3.7500	-2.5000	2.1651	-4.017
2.3816	4.7631	2.3816	-1.685	4.1250	-2.7500	2.3816	-2.224
2.5981	5.1962	2.5981	-0.971	4.5000	-3.0000	2.5981	-1.289
3.0311	6.0622	3.0311	-0.370	5.2500	-3.5000	3.0311	-0.491
0.8000	2.7713	1.3856	31.592	2.4249	0.0000	1.4000	23.157
0.8250	2.8579	1.4289	13.166	2.4682	0.0000	1.4250	5.754
0.8500	2.9445	1.4722	1.399	2.5115	0.0000	1.4500	-7.367
0.8750	3.0311	1.5155	-5.833	2.5288	0.0000	1.4600	-11.614
0.9000	3.1177	1.5588	-10.013	2.5634	0.0000	1.4800	-18.663
0.9500	3.2909	1.6454	-13.002	2.5981	0.0000	1.5000	-24.073
1.0000	3.4641	1.7321	-12.503	2.6847	0.0000	1.5500	-32.133
1.1250	3.8971	1.9486	-7.943	2.7713	0.0000	1.6000	-34.930
1.2500	4.3301	2.1651	-4.426	2.8579	0.0000	1.6500	-34.645
1.3750	4.7631	2.3816	-2.464	2.9445	0.0000	1.7000	-32.670
1.5000	5.1962	2.5981	-1.421	3.0311	0.0000	1.7500	-29.872
1.7500	6.0622	3.0311	-0.537	3.1177	0.0000	1.8000	-26.777
0.8000	-2.7710	1.3856	22.122	3.2736	0.0000	1.8900	-21.343
0.8250	-2.8580	1.4289	6.484	3.3948	0.0000	1.9600	-17.631
0.8500	-2.9450	1.4722	-3.300	3.8971	0.0000	2.2500	-7.789
0.8750	-3.0310	1.5155	-9.093	4.3301	0.0000	2.5000	-4.011
0.9000	-3.1180	1.5588	-12.297	4.7631	0.0000	2.7500	-2.192
0.9500	-3.2910	1.6454	-14.109	5.1962	0.0000	3.0000	-1.267
1.0000	-3.4640	1.7321	-13.040	6.0622	0.0000	3.5000	-0.486
1.1250	-3.8970	1.9486	-8.031				

**Tabla XLVII.** Energías de interacción para el **fluorobenceno-argón**, calculadas con la base aug-cc-pVDZ-33211 y el método CCSD(T).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
0.0000	0.2970	3.2000	-211.580	5.0000	0.5000	0.0000	-222.664
0.0000	0.2970	3.4000	-367.711	5.0000	0.6000	0.0000	-220.426
0.0000	0.2970	3.4500	-381.495	4.6000	0.4000	0.0000	-25.712
0.0000	0.2970	3.5000	-388.617	4.8000	0.4000	0.0000	-185.710
0.0000	0.2970	3.5400	-390.384	5.0000	0.4000	0.0000	-222.936
0.0000	0.2970	3.5600	-390.155	5.2000	0.4000	0.0000	-208.390
0.0000	0.2970	3.5720	-389.699	5.4000	0.4000	0.0000	-176.558
0.0000	0.2970	3.5800	-389.271	6.0000	0.4000	0.0000	-88.645
0.0000	0.2970	3.6000	-387.790	5.0000	0.4000	1.0000	-214.001
0.0000	0.2970	3.7000	-373.238	4.0000	0.4000	2.0000	-122.679
0.0000	0.2970	3.8000	-350.592	5.0000	0.4000	2.0000	-150.991
0.0000	0.2970	4.2000	-239.781	6.0000	0.4000	2.0000	-53.164
0.0000	0.2970	4.4000	-191.071	2.5000	0.4000	3.0000	-9.560
0.0000	0.2970	4.7000	-133.938	4.0000	0.4000	3.0000	-170.803
0.0000	0.2970	5.0000	-93.759	0.5000	0.4000	3.5500	-363.445
0.0000	0.2970	5.5000	-52.637	1.5000	0.4000	3.5500	-254.608
0.0000	0.2800	3.2000	-210.768	2.5000	0.4000	3.5500	-214.089
0.0000	0.2800	3.4000	-367.244	4.0000	0.4000	3.5500	-112.860
0.0000	0.2800	3.4500	-381.082	0.5000	0.4000	4.0000	-285.007
0.0000	0.2800	3.5000	-388.249	1.5000	0.4000	4.0000	-225.898
0.0000	0.2800	3.5400	-390.046	2.5000	0.4000	4.0000	-163.240
0.0000	0.2800	3.5600	-389.832	5.0000	0.1937	0.0000	-191.590
0.0000	0.2800	3.5800	-388.960	5.5000	0.1937	0.0000	-151.120
0.0000	0.2800	3.6000	-387.492	6.0000	0.1937	0.0000	-85.494
0.0000	0.2800	3.8000	-350.385	4.5000	1.2027	0.0000	385.314
0.0000	0.2800	4.2000	-239.665	5.0000	1.2027	0.0000	-175.326
0.0000	0.2800	4.4000	-190.980	5.5000	1.2027	0.0000	-147.523
0.0000	0.2800	4.6000	-150.843	6.0000	1.2027	0.0000	-84.602
0.0000	0.2800	5.0000	-93.722	0.0000	5.0000	1.0000	-23.690
0.0000	6.0000	3.5500	-34.428	0.0000	5.5000	1.0000	-25.110
0.0000	5.0000	3.5500	-76.671	0.0000	-5.0000	0.5000	114.390
0.0000	4.0000	3.5500	-143.840	0.0000	-5.5000	0.5000	-137.800
0.0000	3.5000	3.5500	-175.191	0.0000	5.5000	0.5000	98.910
0.0000	3.2000	3.5500	-189.198	0.0000	6.0000	0.5000	-118.890
0.0000	2.8000	3.5500	-202.401	0.0000	5.7500	0.0000	-61.790
0.0000	2.4000	3.5500	-214.300	1.5000	-5.0000	0.0000	-121.580
0.0000	2.0000	3.5500	-236.000	1.5000	5.5000	0.0000	-140.530
0.0000	1.8000	3.5500	-255.625	3.0000	-4.5000	0.0000	-139.400
0.0000	1.6000	3.5500	-277.357	3.0000	5.0000	0.0000	-168.320
0.0000	1.4000	3.5500	-302.912	0.0000	-5.2500	1.0000	-127.040
0.0000	1.2000	3.5500	-329.570	0.0000	-5.5000	1.0000	-132.260
0.0000	1.0000	3.5500	-354.161	0.0000	5.7500	1.0000	-110.860
0.0000	0.8000	3.5500	-374.019	0.0000	6.0000	1.0000	-119.490
0.0000	0.6000	3.5500	-386.729	0.0000	-5.2500	0.5000	-101.700
0.0000	0.5000	3.5500	-390.007	0.0000	-6.0000	1.0000	-84.170
0.0000	0.4500	3.5500	-390.862	0.0000	-5.0000	2.0000	-133.600

**Tabla XLVII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm-1)	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm-1)
0.0000	0.4000	3.5500	-391.203	0.0000	-5.5000	2.0000	-93.740
0.0000	0.3500	3.5500	-391.045	0.0000	6.5000	0.5000	-89.250
0.0000	0.2000	3.5500	-387.801	0.0000	6.0000	2.0000	-92.100
0.0000	0.0000	3.5500	-378.206	0.0000	5.5000	2.0000	-129.030
0.0000	-0.2000	3.5500	-364.941	0.0000	5.5000	2.6000	-102.460
0.0000	-0.4000	3.5500	-350.704	1.5000	-6.0000	0.0000	-72.220
0.0000	-0.6000	3.5500	-337.678	1.5000	-5.5000	0.0000	-120.470
0.0000	-0.8000	3.5500	-327.066	1.5000	-4.5000	0.0000	376.490
0.0000	-1.0000	3.5500	-318.927	1.5000	6.0000	0.0000	-121.230
0.0000	-1.2000	3.5500	-312.362	3.0000	-5.0000	0.0000	-89.320
0.0000	-1.4000	3.5500	-305.945	3.0000	5.0000	0.0000	-168.320
0.0000	-1.6000	3.5500	-298.230	3.0000	5.5000	0.0000	-107.610
0.0000	-1.8000	3.5500	-288.179	4.5000	-4.5000	0.0000	-44.550
0.0000	-2.0000	3.5500	-275.379	4.8000	-0.1937	0.0000	-125.890
0.0000	-2.4000	3.5500	-242.720	4.8000	1.2027	0.0000	-96.350
0.0000	-2.8000	3.5500	-205.318	5.0000	2.0000	0.0000	-123.400
0.0000	-3.2000	3.5500	-168.219	5.0000	-1.0000	0.0000	-143.350
0.0000	-4.0000	3.5500	-103.671	5.0000	-1.5000	0.0000	-139.250
0.0000	-5.0000	3.5500	-48.459	4.5000	-2.0000	0.0000	-49.820
0.0000	-6.0000	3.5500	-20.826	5.0000	-2.0000	0.0000	-133.690
0.0000	5.0000	3.2000	-101.008	4.5000	-2.5000	0.0000	-135.080
0.0000	5.0000	3.3000	-93.697	5.0000	-2.5000	0.0000	-114.070
0.0000	5.0000	3.4500	-83.223	4.5000	-3.0000	0.0000	-130.710
0.0000	5.0000	3.5500	-76.671	5.0000	-4.0000	0.0000	-43.460
0.0000	5.0000	3.6500	-70.510	4.5000	-3.5000	0.0000	-98.100
0.0000	5.0000	3.7500	-64.756	5.0000	-3.5000	0.0000	-62.660
0.0000	5.0000	4.4000	-36.722	3.0000	-4.0000	0.0000	-190.920
0.0000	5.0000	5.0000	-21.884	4.0000	-2.5000	0.0000	47.480
0.0000	3.0000	3.2000	-108.459	4.5000	3.5000	0.0000	-114.550
0.0000	3.0000	3.3000	-156.452	5.0000	2.5000	0.0000	-122.980
0.0000	3.0000	3.4500	-190.283	5.5000	0.4000	0.0000	-159.420
0.0000	3.0000	3.5500	-196.388	3.0000	4.5000	0.0000	-169.820
0.0000	3.0000	3.6500	-194.243	3.5000	4.5000	0.0000	-160.310
0.0000	3.0000	3.7500	-186.961	4.0000	4.5000	0.0000	-126.880
0.0000	3.0000	4.4000	-108.996	3.5000	-4.0000	0.0000	-149.690
0.0000	3.0000	5.0000	-58.041	4.0000	-3.5000	0.0000	-144.860
0.0000	2.0000	3.2000	35.451	4.0000	-3.0000	0.0000	-150.840
0.0000	2.0000	3.3000	-97.232	5.5000	-1.0000	0.0000	-126.450
0.0000	2.0000	3.4500	-204.024	5.5000	2.0000	0.0000	-122.280
0.0000	2.0000	3.5500	-236.000	5.0000	3.0000	0.0000	-122.010
0.0000	2.0000	3.6500	-249.376	4.5000	3.0000	0.0000	-14.520
0.0000	2.0000	3.7500	-247.854	3.5000	5.0000	0.0000	-124.710
0.0000	2.0000	4.4000	-151.949	4.0000	-4.0000	0.0000	-102.200
0.0000	2.0000	5.0000	-78.305	5.5000	-1.5000	0.0000	-109.230
0.0000	1.0000	3.2000	-133.879	5.0000	3.5000	0.0000	-107.500

**Tabla XLVII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
0.0000	1.0000	3.3000	-251.439	3.5000	4.0000	0.0000	-9.000
0.0000	1.0000	3.4500	-336.482	3.5000	-4.5000	0.0000	-98.870
0.0000	1.0000	3.5500	-354.161	4.0000	-4.5000	0.0000	-66.690
0.0000	1.0000	3.6500	-352.778	5.5000	-2.0000	0.0000	-90.640
0.0000	1.0000	3.7500	-339.248	5.5000	2.5000	0.0000	-105.640
0.0000	1.0000	4.4000	-185.275	0.0000	5.0000	3.0000	-115.850
0.0000	1.0000	5.0000	-91.756	0.0000	4.0000	3.0000	-155.600
0.0000	0.5000	3.2000	-211.792	0.0000	3.5000	3.0000	-85.610
0.0000	0.5000	3.3000	-313.634	0.0000	3.0000	3.0000	91.380
0.0000	0.5000	3.4500	-381.098	0.0000	1.4000	3.3000	-168.540
0.0000	0.5000	3.5500	-390.007	0.0000	2.4000	3.4000	-169.470
0.0000	0.5000	3.6500	-381.578	0.0000	2.0000	3.4000	-177.350
0.0000	0.5000	3.7500	-362.503	0.0000	1.4000	3.5000	-291.770
0.0000	0.5000	4.4000	-191.308	0.0000	1.4000	3.6500	-310.190
0.0000	0.5000	5.0000	-93.893	0.0000	3.5000	4.0000	-128.360
0.0000	0.4000	3.2000	-213.982	0.0000	3.0000	4.0000	-158.120
0.0000	0.4000	3.3000	-315.549	0.0000	2.0000	4.0000	-219.850
0.0000	0.4000	3.4500	-382.570	0.0000	1.4000	4.0000	-259.530
0.0000	0.4000	3.5500	-391.203	0.0000	1.0000	4.0000	-281.670
0.0000	0.4000	3.6500	-382.529	0.0000	3.0000	4.6000	-88.680
0.0000	0.4000	3.7500	-363.246	0.0000	2.0000	4.6000	-122.530
0.0000	0.4000	4.4000	-191.387	0.0000	1.0000	4.6000	-146.970
0.0000	0.4000	5.0000	-93.900	0.0000	-1.4000	3.0000	90.290
0.0000	0.3000	3.2000	-211.711	0.0000	-2.0000	3.0000	-81.330
0.0000	0.3000	3.3000	-313.959	0.0000	-3.0000	3.0000	-166.070
0.0000	0.3000	3.4500	-381.561	0.0000	-4.0000	3.0000	-152.710
0.0000	0.3000	3.5500	-390.408	0.0000	-4.5000	3.0000	-114.180
0.0000	0.3000	3.6500	-381.873	0.0000	-4.0000	2.6000	-124.430
0.0000	0.3000	3.7500	-362.686	0.0000	-4.5000	2.6000	-139.750
0.0000	0.3000	4.4000	-191.086	0.0000	-5.0000	2.6000	-102.340
0.0000	0.3000	5.0000	-93.621	0.0000	-5.5000	2.6000	-64.670
0.0000	0.2000	3.2000	-205.556	0.0000	-4.5000	2.0000	-60.640
0.0000	0.2000	3.3000	-309.278	0.0000	-6.0000	2.0000	-55.430
0.0000	0.2000	3.4500	-378.320	0.0000	-0.4000	3.4500	-335.150
0.0000	0.2000	3.5500	-387.801	0.0000	-1.4000	3.4500	-305.590
0.0000	0.2000	3.6500	-379.726	0.0000	-0.4000	3.6500	-347.760
0.0000	0.2000	3.7500	-360.911	0.0000	-1.4000	3.6500	-295.260
0.0000	0.2000	4.4000	-190.412	0.0000	0.4000	4.0000	-295.730
0.0000	0.2000	5.0000	-93.399	0.0000	0.0000	4.0000	-289.770
0.0000	0.0000	3.2000	-185.006	0.0000	-0.4000	4.0000	-275.020
0.0000	0.0000	3.3000	-293.078	0.0000	-1.0000	4.0000	-245.940
0.0000	0.0000	3.4500	-366.616	0.0000	-1.4000	4.0000	-224.510
0.0000	0.0000	3.5500	-378.206	0.0000	-2.0000	4.0000	-188.140
0.0000	0.0000	3.6500	-371.783	0.0000	-3.0000	4.0000	-121.430
0.0000	0.0000	3.7500	-354.247	0.0000	-3.5000	2.6000	50.340
0.0000	0.0000	4.4000	-188.038	0.0000	-3.5000	3.0000	-174.110

**Tabla XLVII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
0.0000	-1.0000	3.4500	-308.785	0.0000	3.5000	3.4000	-180.780
0.0000	-1.0000	3.5500	-318.927	0.0000	3.5000	3.6500	-166.900
0.0000	-1.0000	3.6500	-313.874	0.0000	5.0000	4.0000	-52.140
0.0000	-1.0000	3.7500	-299.447	0.0000	2.4000	4.0000	-194.300
0.0000	-1.0000	4.4000	-160.902	0.0000	-5.0000	3.0000	-76.550
0.0000	-1.0000	5.0000	-80.468	0.0000	-3.5000	3.5000	-148.290
0.0000	-2.0000	3.2000	-252.799	0.0000	-4.0000	3.5000	-108.460
0.0000	-2.0000	3.3000	-280.963	4.0000	0.4000	2.5000	-208.170
0.0000	-2.0000	3.4500	-286.090	4.6000	0.4000	2.5000	-157.930
0.0000	-2.0000	3.5500	-275.379	5.0000	0.4000	2.5000	-111.709
0.0000	-2.0000	3.6500	-258.808	4.6000	0.4000	1.5000	-215.139
0.0000	-2.0000	3.7500	-239.246	5.4000	0.4000	1.5000	-129.242
0.0000	-2.0000	4.4000	-120.857	4.8000	0.4000	1.0000	-219.048
0.0000	-2.0000	5.0000	-61.539	5.4000	0.4000	1.0000	-154.109
0.0000	-3.0000	3.2000	-212.468	5.4000	0.4000	2.0000	-101.434
0.0000	-3.0000	3.3000	-212.835	3.0000	0.4000	3.0000	-168.436
0.0000	-3.0000	3.4500	-199.812	4.6000	0.4000	3.0000	-111.070
0.0000	-3.0000	3.5500	-186.515	5.0000	0.4000	3.0000	-78.282
0.0000	-3.0000	3.6500	-171.742	0.5000	0.4000	3.2000	-151.543
0.0000	-3.0000	3.7500	-156.639	1.5000	0.4000	3.2000	-3.979
0.0000	-3.0000	4.4000	-78.766	0.5000	0.4000	3.3000	-266.363
0.0000	-3.0000	5.0000	-41.785	1.5000	0.4000	3.3000	-127.498
0.0000	-5.2500	0.0000	-87.060	0.5000	0.4000	3.4500	-347.810
0.0000	-5.5000	0.0000	-138.397	0.5000	0.4000	4.0000	-285.007
0.0000	-6.0000	0.0000	-97.464	1.5000	0.4000	4.0000	-225.898
0.0000	6.0000	0.0000	-116.208	5.0000	0.4000	1.5000	-188.556
0.0000	6.5000	0.0000	-92.737	1.5000	0.4000	3.4500	-226.376
5.0000	0.2000	0.0000	-217.796	5.2000	0.4000	1.0000	-186.626
5.0000	0.2970	0.0000	-221.192	4.6000	0.4000	2.0000	-202.177
5.0000	0.4000	0.0000	-222.936	3.0000	0.4000	3.5500	-188.368
5.0000	0.4500	0.0000	-223.046	3.0000	0.4000	4.0000	-131.780
0.0000	0.0000	5.0000	-92.412	0.0000	5.0000	2.6000	-139.060
0.0000	-1.0000	3.2000	-153.330	0.0000	4.0000	2.6000	42.260
0.0000	-1.0000	3.3000	-245.886	0.0000	4.0000	3.4000	-157.130

**Tabla XLVIII.** Energías de interacción para el **p-difluorobenceno-argón ( $S_0$ )**, calculadas con la base aug-cc-pVDZ-33211 y el método CCSD(T).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
0.0000	0.0000	3.5000	-398.169	-4.6910	2.7082	0.9551	-167.804
0.0000	0.0000	3.5100	-398.636	-4.7630	2.7500	0.0000	-167.735
0.0000	0.0000	3.5200	-398.903	-1.3450	0.7765	5.7956	-32.501
0.0000	0.0000	3.5300	-398.98	-2.5980	1.5000	5.1962	-39.817
0.0000	0.0000	3.5400	-398.874	-3.6740	2.1213	4.2426	-54.402
0.0000	0.0000	3.5500	-398.595	-4.5000	2.5981	3.0000	-78.014
0.0000	0.0000	3.5600	-398.149	-5.0190	2.8978	1.5529	-103.197
0.0000	0.0000	3.5700	-397.545	-5.1960	3.0000	0.0000	-114.012
0.0000	0.0000	3.5800	-396.791	-0.0790	0.1360	2.9959	221.014
0.0000	0.0000	3.5900	-395.892	-0.1570	0.2716	2.9836	295.074
0.0000	0.0000	3.6000	-394.857	-0.2350	0.4064	2.9631	421.431
0.0000	0.0000	3.0000	196.615	-0.0810	0.1405	3.0958	-48.689
0.0000	0.0000	3.1000	-66.651	-0.1620	0.2806	3.0830	5.846
0.0000	0.0000	3.2000	-232.781	-0.2420	0.4200	3.0618	98.932
0.0000	0.0000	3.3000	-330.347	-0.3220	0.5582	3.0323	233.989
0.0000	0.0000	3.4000	-380.362	-0.4010	0.6948	2.9944	416.081
0.0000	0.0000	3.6000	-394.857	-0.1670	0.2897	3.1825	-179.992
0.0000	0.0000	3.7000	-378.34	-0.2500	0.4335	3.1606	-112.167
0.0000	0.0000	3.8000	-354.167	-0.3330	0.5762	3.1301	-13.675
0.0000	0.0000	3.9000	-326.148	-0.4140	0.7173	3.0910	119.278
-0.1570	0.0000	2.9959	218.462	-0.4940	0.8564	3.0434	291.985
-0.3140	0.0000	2.9836	284.615	-0.0860	0.1496	3.2955	-320.955
-0.4690	0.0000	2.9631	396.963	-0.1720	0.2987	3.2819	-292.422
-0.1620	0.0000	3.0958	-50.828	-0.2580	0.4471	3.2594	-243.651
-0.3240	0.0000	3.0830	-2.929	-0.3430	0.5942	3.2279	-172.744
-0.4850	0.0000	3.0618	78.377	-0.4270	0.7397	3.1876	-76.877
-0.6450	0.0000	3.0323	195.455	-0.5100	0.8831	3.1385	47.898
-0.8020	0.0000	2.9944	352.002	-0.5910	1.0242	3.0808	206.975
-0.1670	0.0000	3.1956	-221.481	-0.6710	1.1624	3.0147	407.694
-0.3340	0.0000	3.1825	-187.285	-0.0890	0.1541	3.3953	-373.731
-0.5010	0.0000	3.1606	-129.279	-0.1780	0.3078	3.3814	-353.57
-0.6650	0.0000	3.1301	-45.817	-0.2660	0.4606	3.3581	-319.069
-0.8280	0.0000	3.0910	65.703	-0.3530	0.6122	3.3257	-268.821
-0.9890	0.0000	3.0434	209.288	-0.4400	0.7621	3.2841	-200.739
-1.1470	0.0000	2.9875	391.222	-0.5250	0.9099	3.2336	-111.9
-0.1730	0.0000	3.2955	-322.416	-0.6090	1.0552	3.1742	1.706
-0.3450	0.0000	3.2819	-298.428	-0.6910	1.1976	3.1061	145.559
-0.5160	0.0000	3.2594	-257.768	-0.7720	1.3368	3.0294	327.222
-0.6860	0.0000	3.2279	-199.319	-0.0920	0.1586	3.4952	-393.587
-0.8540	0.0000	3.1876	-121.288	-0.1830	0.3168	3.4808	-379.645
-1.0200	0.0000	3.1385	-20.862	-0.2740	0.4742	3.4569	-355.74
-1.1830	0.0000	3.0808	106.468	-0.3640	0.6302	3.4235	-320.839
-1.3420	0.0000	3.0147	268.168	-0.4530	0.7845	3.3807	-273.406
-0.1780	0.0000	3.3953	-374.921	-0.5410	0.9367	3.3287	-211.29

**Tabla XLVIII:** (Continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
-0.3550	0.0000	3.3814	-358.470	-0.6270	1.0862	3.2675	-131.540
-0.5320	0.0000	3.3581	-330.610	-0.7120	1.2329	3.1974	-30.097
-0.7070	0.0000	3.3257	-290.605	-0.7940	1.3761	3.1185	98.665
-0.8800	0.0000	3.2841	-237.249	-0.8750	1.5155	3.0311	262.665
-1.0510	0.0000	3.2336	-168.609	-0.0930	0.1609	3.5451	-394.825
-1.2180	0.0000	3.1742	-81.507	-0.1860	0.3214	3.5306	-383.346
-1.3830	0.0000	3.1061	29.472	-0.2780	0.4809	3.5063	-363.643
-1.5440	0.0000	3.0294	173.750	-0.3690	0.6392	3.4724	-334.827
-1.7000	0.0000	2.9445	367.782	-0.4590	0.7957	3.4290	-295.586
-0.1830	0.0000	3.4952	-394.548	-0.5490	0.9500	3.3763	-244.081
-0.3660	0.0000	3.4808	-383.606	-0.6360	1.1018	3.3142	-177.784
-0.5480	0.0000	3.4569	-365.094	-0.7220	1.2505	3.2431	-93.217
-0.7280	0.0000	3.4235	-338.546	-0.8060	1.3957	3.1631	14.455
-0.9060	0.0000	3.3807	-303.180	-0.8870	1.5372	3.0744	152.060
-1.0820	0.0000	3.3287	-257.702	-0.9670	1.6744	2.9773	329.379
-1.2540	0.0000	3.2675	-199.915	-0.0940	0.1632	3.5951	-391.782
-1.4240	0.0000	3.1974	-125.956	-0.1880	0.3259	3.5803	-382.409
-1.5890	0.0000	3.1185	-28.898	-0.2820	0.4877	3.5557	-366.297
-1.7500	0.0000	3.0311	103.686	-0.3740	0.6482	3.5213	-342.687
-1.9060	0.0000	2.9353	293.792	-0.4660	0.8069	3.4773	-310.457
-0.1880	0.0000	3.5951	-392.550	-0.5560	0.9634	3.4238	-268.037
-0.3760	0.0000	3.5803	-385.584	-0.6450	1.1173	3.3609	-213.269
-0.5630	0.0000	3.5557	-373.815	-0.7320	1.2681	3.2888	-143.177
-0.7480	0.0000	3.5213	-356.965	-0.8170	1.4154	3.2076	-53.614
-0.9320	0.0000	3.4773	-334.552	-0.9000	1.5588	3.1177	61.290
-1.1120	0.0000	3.4238	-305.744	-0.9800	1.6980	3.0192	209.969
-1.2900	0.0000	3.3609	-269.057	-1.0580	1.8325	2.9125	404.655
-1.4640	0.0000	3.2888	-221.783	-0.1310	0.2265	3.7409	-364.155
-1.6340	0.0000	3.2076	-158.907	-0.2610	0.4520	3.7135	-355.523
-1.8000	0.0000	3.1177	-71.173	-0.3900	0.6752	3.6681	-340.162
-1.9610	0.0000	3.0192	58.179	-0.5170	0.8952	3.6047	-316.516
-2.1160	0.0000	2.9125	258.805	-0.6410	1.1107	3.5238	-282.153
-0.1940	0.0000	3.6949	-376.967	-0.7630	1.3209	3.4258	-233.337
-0.3870	0.0000	3.6797	-372.826	-0.8800	1.5247	3.3111	-164.219
-0.5790	0.0000	3.6544	-365.846	-0.9940	1.7210	3.1802	-65.391
-0.7690	0.0000	3.6191	-355.878	-1.0480	1.8160	3.1089	-0.248
-0.9580	0.0000	3.5739	-342.654	-1.1020	1.9089	3.0338	78.634
-1.1430	0.0000	3.5189	-325.665	-1.2050	2.0875	2.8727	293.561
-1.3260	0.0000	3.4542	-303.942	-0.1740	0.3019	3.9848	-296.048
-1.5050	0.0000	3.3801	-275.629	-0.3470	0.6015	3.9392	-293.416
-1.6800	0.0000	3.2967	-237.148	-0.5180	0.8966	3.8637	-288.015
-1.8500	0.0000	3.2043	-181.708	-0.6840	1.1848	3.7588	-278.129
-2.0150	0.0000	3.1031	-96.689	-0.8450	1.4640	3.6252	-260.794
-2.0960	0.0000	3.0493	-36.690	-1.0000	1.7321	3.4641	-230.702
-2.1750	0.0000	2.9934	40.595	-1.1470	1.9869	3.2766	-177.880

**Tabla XLVIII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
-2.3280	0.0000	2.8754	269.963	-1.2860	2.2267	3.0642	-83.188
-0.2650	0.0000	3.7907	-352.884	-1.3510	2.3403	2.9491	-9.726
-0.5290	0.0000	3.7630	-349.013	-1.4140	2.4495	2.8284	89.632
-0.7900	0.0000	3.7170	-342.460	-0.3910	0.6767	4.4316	-173.108
-1.0470	0.0000	3.6528	-332.946	-0.7700	1.3329	4.2286	-183.298
-1.3000	0.0000	3.5708	-319.675	-1.1250	1.9486	3.8971	-197.569
-1.5460	0.0000	3.4715	-300.490	-1.4460	2.5050	3.4472	-205.545
-1.7840	0.0000	3.3552	-269.863	-1.7240	2.9854	2.8925	-164.869
-2.0140	0.0000	3.2226	-214.286	-1.8430	3.1923	2.5811	-90.069
-2.2340	0.0000	3.0743	-102.606	-1.9490	3.3750	2.2500	57.437
-2.3390	0.0000	2.9944	-6.624	-0.4340	0.7519	4.9240	-95.856
-2.4430	0.0000	2.9110	132.856	-0.8550	1.4810	4.6985	-104.836
-0.2790	0.0000	3.9903	-296.859	-1.2500	2.1651	4.3301	-119.843
-0.5570	0.0000	3.9611	-296.979	-1.6070	2.7834	3.8302	-140.329
-0.8320	0.0000	3.9126	-297.270	-1.9150	3.3171	3.2139	-161.281
-1.1030	0.0000	3.8450	-297.810	-2.1650	3.7500	2.5000	-163.002
-1.3680	0.0000	3.7588	-298.497	-2.3490	4.0690	1.7101	-106.148
-1.6270	0.0000	3.6542	-298.575	-2.4150	4.1826	1.2941	-49.356
-1.8780	0.0000	3.5318	-295.529	-2.4620	4.2643	0.8682	14.642
-2.1200	0.0000	3.3922	-282.511	-2.5000	4.3301	0.0000	86.287
-2.3510	0.0000	3.2361	-242.657	-0.4780	0.8271	5.4164	-53.694
-2.5710	0.0000	3.0642	-137.702	-0.9410	1.6291	5.1683	-59.061
-2.6770	0.0000	2.9726	-38.188	-1.3750	2.3816	4.7631	-68.197
-2.7790	0.0000	2.8774	113.278	-1.7680	3.0617	4.2132	-81.455
-0.7810	0.0000	4.4316	-174.062	-2.1070	3.6488	3.5353	-99.049
-1.5390	0.0000	4.2286	-189.264	-2.3820	4.1250	2.7500	-118.826
-2.2500	0.0000	3.8971	-218.397	-2.5840	4.4759	1.8811	-133.649
-2.8930	0.0000	3.4472	-242.565	-2.7080	4.6908	0.9551	-136.879
-3.4470	0.0000	2.8925	-57.734	-2.7500	4.7631	0.0000	-136.134
-0.8680	0.0000	4.9240	-96.063	-0.7760	1.3449	5.7956	-32.420
-1.7100	0.0000	4.6985	-106.459	-1.5000	2.5981	5.1962	-39.125
-2.5000	0.0000	4.3301	-127.032	-2.1210	3.6742	4.2426	-51.045
-3.2140	0.0000	3.8302	-159.893	-2.5980	4.5000	3.0000	-68.964
-3.8300	0.0000	3.2139	-176.515	-2.8980	5.0191	1.5529	-87.885
-4.0960	0.0000	2.8679	-134.638	-3.5000	6.0622	0.0000	-30.342
-4.3300	0.0000	2.5000	2.553	0.0000	0.1570	2.9959	221.837
-1.5530	0.0000	5.7956	-32.552	0.0000	0.3136	2.9836	298.464
-3.0000	0.0000	5.1962	-40.553	0.0000	0.4693	2.9631	429.184
-4.2430	0.0000	4.2426	-59.494	0.0000	0.1622	3.0958	-48.002
-5.1960	0.0000	3.0000	-94.052	0.0000	0.3240	3.0830	8.685
-5.7960	0.0000	1.5529	-122.445	0.0000	0.4849	3.0618	105.428
-6.0000	0.0000	0.0000	-131.242	0.0000	0.6445	3.0323	245.708
-5.3620	0.0000	4.4995	-22.921	0.0000	0.8023	2.9944	434.562
-7.0000	0.0000	0.0000	-51.442	0.0000	0.1675	3.1956	-219.138
-0.1360	0.0785	2.9959	219.315	0.0000	0.3345	3.1825	-177.638

**Tabla XLVIII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
-0.2720	0.1568	2.9836	288.135	0.0000	0.5006	3.1606	-106.775
-0.4060	0.2347	2.9631	405.273	0.0000	0.6653	3.1301	-3.940
-0.1410	0.0811	3.0958	-50.113	0.0000	0.8282	3.0910	134.643
-0.2810	0.1620	3.0830	0.026	0.0000	0.9889	3.0434	314.045
-0.4200	0.2425	3.0618	85.366	0.0000	0.1727	3.2955	-320.493
-0.5580	0.3223	3.0323	208.677	0.0000	0.3449	3.2819	-290.490
-0.6950	0.4012	2.9944	374.051	0.0000	0.5162	3.2594	-239.218
-0.0840	0.1450	3.1956	-219.704	0.0000	0.6861	3.2279	-164.731
-0.1450	0.0837	3.1956	-220.887	0.0000	0.8541	3.1876	-64.213
-0.2900	0.1672	3.1825	-184.828	0.0000	1.0198	3.1385	66.115
-0.4340	0.2503	3.1606	-123.452	0.0000	1.1826	3.0808	231.117
-0.5760	0.3327	3.1301	-34.761	0.0000	1.3422	3.0147	436.919
-0.7170	0.4141	3.0910	84.215	0.0000	0.1779	3.3953	-373.358
-0.8560	0.4944	3.0434	237.622	0.0000	0.3554	3.3814	-352.000
-0.9930	0.5734	2.9875	431.118	0.0000	0.5319	3.3581	-315.458
-0.1500	0.0864	3.2955	-321.928	0.0000	0.7069	3.3257	-262.284
-0.2990	0.1725	3.2819	-296.403	0.0000	0.8800	3.2841	-190.391
-0.4470	0.2581	3.2594	-252.954	0.0000	1.0507	3.2336	-96.977
-0.5940	0.3431	3.2279	-190.153	0.0000	1.2185	3.1742	21.555
-0.7400	0.4271	3.1876	-105.874	0.0000	1.3829	3.1061	169.735
-0.8830	0.5099	3.1385	2.870	0.0000	1.5436	3.0294	353.184
-1.0240	0.5913	3.0808	140.176	0.0000	0.1832	3.4952	-393.290
-1.1620	0.6711	3.0147	311.663	0.0000	0.3658	3.4808	-378.381
-0.1540	0.0890	3.3953	-374.523	0.0000	0.5475	3.4569	-352.827
-0.3080	0.1777	3.3814	-356.817	0.0000	0.7277	3.4235	-315.556
-0.4610	0.2659	3.3581	-326.668	0.0000	0.9059	3.3807	-265.022
-0.6120	0.3534	3.3257	-283.069	0.0000	1.0816	3.3287	-199.167
-0.7620	0.4400	3.2841	-224.517	0.0000	1.2543	3.2675	-115.342
-0.9100	0.5253	3.2336	-148.887	0.0000	1.4236	3.1974	-10.226
-1.0550	0.6092	3.1742	-53.248	0.0000	1.5068	3.1590	51.675
-1.1980	0.6915	3.1061	66.454	0.0000	1.5890	3.1185	120.303
-1.3370	0.7718	3.0294	215.892	0.0000	1.7500	3.0311	281.332
-1.4720	0.8500	2.9445	403.112	0.0000	0.1884	3.5951	-391.548
-0.1590	0.0916	3.4952	-394.226	0.0000	0.3763	3.5803	-381.401
-0.3170	0.1829	3.4808	-382.268	0.0000	0.5632	3.5557	-363.968
-0.4740	0.2738	3.4569	-361.893	0.0000	0.7485	3.5213	-338.454
-0.6300	0.3638	3.4235	-332.402	0.0000	0.9317	3.4773	-303.724
-0.7850	0.4529	3.3807	-292.746	0.0000	1.1125	3.4238	-258.268
-0.9370	0.5408	3.3287	-241.436	0.0000	1.2901	3.3609	-200.154
-1.0860	0.6271	3.2675	-176.404	0.0000	1.4643	3.2888	-126.961
-1.2330	0.7118	3.1974	-94.759	0.0000	1.6344	3.2076	-35.689
-1.3760	0.7945	3.1185	7.587	0.0000	1.7178	3.1637	17.930
-1.5160	0.8750	3.0311	136.513	0.0000	1.8000	3.1177	77.356
-1.6510	0.9531	2.9353	300.554	0.0000	1.9607	3.0192	216.728
-0.1610	0.0929	3.5451	-395.397	0.0000	2.1160	2.9125	388.063
-0.3210	0.1855	3.5306	-385.697	0.0000	0.1936	3.6949	-376.155

**Tabla XLVIII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
-0.4810	0.2777	3.5063	-369.162	0.0000	0.3868	3.6797	-369.485
-0.6390	0.3690	3.4724	-345.212	0.0000	0.5788	3.6544	-357.985
-0.7960	0.4594	3.4290	-312.978	0.0000	0.7693	3.6191	-341.071
-0.9500	0.5485	3.3763	-271.221	0.0000	0.9576	3.5739	-317.916
-1.1020	0.6361	3.3142	-218.212	0.0000	1.1434	3.5189	-287.414
-1.2500	0.7220	3.2431	-151.525	0.0000	1.3260	3.4542	-248.168
-1.3960	0.8058	3.1631	-67.703	0.0000	1.5049	3.3801	-198.425
-1.5370	0.8875	3.0744	38.256	0.0000	1.6798	3.2967	-136.022
-1.6740	0.9667	2.9773	173.675	0.0000	1.8500	3.2043	-58.294
-0.1630	0.0942	3.5951	-392.293	0.0000	1.9056	3.1715	-28.401
-0.3260	0.1882	3.5803	-384.511	0.0000	2.0152	3.1031	38.034
-0.4880	0.2816	3.5557	-371.238	0.0000	2.1748	2.9934	157.003
-0.6480	0.3742	3.5213	-351.996	0.0000	2.3285	2.8754	303.602
-0.8070	0.4659	3.4773	-326.067	0.0000	0.2651	3.7907	-351.737
-0.9630	0.5562	3.4238	-292.427	0.0000	0.5289	3.7630	-344.186
-1.1170	0.6451	3.3609	-249.637	0.0000	0.7901	3.7170	-330.715
-1.2680	0.7321	3.2888	-195.668	0.0000	1.0474	3.6528	-309.965
-1.4150	0.8172	3.2076	-127.606	0.0000	1.2997	3.5708	-279.965
-1.5590	0.9000	3.1177	-41.206	0.0000	1.5456	3.4715	-238.030
-1.6980	0.9804	3.0192	69.797	0.0000	1.7840	3.3552	-180.598
-1.8330	1.0580	2.9125	214.648	0.0000	2.0137	3.2226	-102.983
-1.9620	1.1328	2.7977	406.867	0.0000	2.2336	3.0743	0.989
-0.2270	0.1308	3.7409	-364.802	0.0000	2.4426	2.9110	139.490
-0.4520	0.2609	3.7135	-358.243	0.0000	2.6397	2.7335	323.326
-0.6750	0.3898	3.6681	-346.789	0.0000	0.2790	3.9903	-296.163
-0.8950	0.5168	3.6047	-329.575	0.0000	0.5567	3.9611	-294.033
-1.1110	0.6413	3.5238	-305.178	0.0000	0.8316	3.9126	-290.035
-1.3210	0.7626	3.4258	-271.285	0.0000	1.1025	3.8450	-283.481
-1.5250	0.8803	3.3111	-224.045	0.0000	1.3681	3.7588	-273.373
-1.7210	0.9936	3.1802	-156.876	0.0000	1.6269	3.6542	-258.361
-1.9090	1.1021	3.0338	-58.344	0.0000	1.8779	3.5318	-236.666
-2.0880	1.2052	2.8727	93.150	0.0000	2.1197	3.3922	-205.965
-2.2560	1.3025	2.6975	324.404	0.0000	2.3511	3.2361	-163.207
-0.3020	0.1743	3.9848	-296.598	0.0000	2.5712	3.0642	-104.355
-0.6020	0.3473	3.9392	-295.817	0.0000	2.7786	2.8774	-24.074
-0.8970	0.5176	3.8637	-294.183	0.0000	0.7814	4.4316	-172.827
-1.1850	0.6840	3.7588	-291.049	0.0000	1.5391	4.2286	-181.999
-1.4640	0.8452	3.6252	-285.016	0.0000	2.2500	3.8971	-194.717
-1.7320	1.0000	3.4641	-273.010	0.0000	2.8925	3.4472	-206.251
-1.9870	1.1472	3.2766	-248.318	0.0000	3.4472	2.8925	-206.504
-2.2270	1.2856	3.0642	-196.597	0.0000	3.8971	2.2500	-175.747
-2.4490	1.4142	2.8284	-88.835	0.0000	4.2286	1.5391	-89.891
-0.6770	0.3907	4.4316	-173.726	0.0000	4.4316	0.7814	33.416
-1.3330	0.7695	4.2286	-186.941	0.0000	4.5000	0.0000	98.651

**Tabla XLVIII:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm-1)	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm-1)
-1.9490	1.1250	3.8971	-210.523	0.0000	0.8682	4.9240	-95.798
-2.5050	1.4463	3.4472	-240.618	0.0000	1.7101	4.6985	-104.522
-2.9850	1.7236	2.8925	-242.813	0.0000	2.5000	4.3301	-118.895
-3.1920	1.8431	3.8971	-109.042	0.0000	3.2139	3.8302	-138.790
-3.3750	1.9486	2.2500	-93.072	0.0000	3.8302	3.2139	-163.623
-0.7520	0.4341	4.9240	-95.988	0.0000	4.3301	2.5000	-190.696
-1.4810	0.8551	4.6985	-105.785	0.0000	4.6985	1.7101	-214.541
-2.1650	1.2500	4.3301	-123.775	0.0000	4.9240	0.8682	-228.395
-2.7830	1.6070	3.8302	-151.925	0.0000	5.0000	0.0000	-231.109
-3.3170	1.9151	3.2139	-187.175	0.0000	1.5529	5.7956	-32.402
-3.7500	2.1651	2.5000	-207.642	0.0000	3.0000	5.1962	-38.891
-4.0690	2.3492	1.7101	-169.217	0.0000	4.2426	4.2426	-49.879
-4.1830	2.4148	4.3301	-34.076	0.0000	5.1962	3.0000	-65.315
-4.2640	2.4620	0.8682	-64.846	0.0000	5.7956	1.5529	-81.248
-4.3300	2.5000	0.0000	-0.687	0.0000	6.0000	0.0000	-88.587
-0.8270	0.4775	5.4164	-53.732	0.0000	1.2155	6.8937	-11.860
-1.6290	0.9406	5.1683	-59.371	0.0000	3.5000	6.0622	-14.195
-2.3820	1.3750	4.7631	-69.624	0.0000	5.3623	4.4995	-18.867
-3.0620	1.7677	4.2132	-85.948	0.0000	6.5778	2.3941	-24.826
-3.6490	2.1066	3.5353	-109.520	0.0000	7.0000	0.0000	-27.922
-4.1250	2.3816	2.7500	-137.454	0.0000	4.0000	6.9282	-6.039
-4.4760	2.5842	1.8811	-159.700	0.0000	6.1284	5.1423	-7.704
-4.6910	2.7082	0.9551	-167.804	0.0000	7.5175	2.7362	-9.701

**Tabla XLIX.** Energías de interacción para el **p-difluorobenceno-argón (S<sub>1</sub>)**, calculadas con la base aug-cc-pVDZ-33211 y el método CCSD(T).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
0.0000	0.0000	3.5000	-434.509	-1.9090	1.1021	3.0338	-84.238
0.0000	0.0000	3.5300	-432.311	-1.4640	0.8452	3.6252	-307.251
0.0000	0.0000	3.5500	-430.096	-2.2270	1.2856	3.0642	-190.131
0.0000	0.0000	3.5700	-427.346	-2.4490	1.4142	2.8284	-57.522
0.0000	0.0000	3.5800	-425.786	-0.6770	0.3907	4.4316	-180.581
0.0000	0.0000	3.6000	-422.327	-2.5050	1.4463	3.4472	-237.180
0.0000	0.0000	3.1000	-199.912	-2.7830	1.6070	3.8302	-153.242
0.0000	0.0000	3.2000	-327.262	-3.7500	2.1651	2.5000	-199.083
0.0000	0.0000	3.3000	-398.004	-4.1830	2.4148	4.3301	-35.819
0.0000	0.0000	3.6000	-422.327	-0.8270	0.4775	5.4164	-56.077
0.0000	0.0000	3.7000	-399.622	-3.0620	1.7677	4.2132	-88.517
0.0000	0.0000	3.9000	-339.934	-4.6910	2.7082	0.9551	-173.168
-0.1620	0.0000	3.0958	-188.122	-2.5980	1.5000	5.1962	-41.942
-0.3240	0.0000	3.0830	-151.830	-0.0810	0.1405	3.0958	-184.268
-0.4850	0.0000	3.0618	-89.238	-0.1620	0.2806	3.0830	-136.159
-0.1670	0.0000	3.1956	-318.996	-0.1670	0.2897	3.1825	-281.265
-0.5010	0.0000	3.1606	-250.664	-0.2500	0.4335	3.1606	-226.232
-0.8280	0.0000	3.0910	-101.698	-0.3330	0.5762	3.1301	-133.316
-0.3450	0.0000	3.2819	-375.363	-0.0860	0.1496	3.2955	-389.961
-0.6860	0.0000	3.2279	-303.386	-0.1720	0.2987	3.2819	-365.286
-1.0200	0.0000	3.1385	-166.954	-0.4270	0.7397	3.1876	-172.586
-0.1780	0.0000	3.3953	-425.831	-0.0890	0.1541	3.3953	-423.876
-0.5320	0.0000	3.3581	-395.669	-0.3530	0.6122	3.3257	-332.659
-0.8800	0.0000	3.2841	-329.107	-0.5250	0.9099	3.2336	-188.514
-1.2180	0.0000	3.1742	-209.306	-0.0920	0.1586	3.4952	-430.683
-1.3830	0.0000	3.1061	-117.697	-0.2740	0.4742	3.4569	-398.848
-0.1830	0.0000	3.4952	-432.263	-0.4530	0.7845	3.3807	-325.876
-0.5480	0.0000	3.4569	-413.657	-0.6270	1.0862	3.2675	-191.540
-0.7280	0.0000	3.4235	-396.319	-0.1860	0.3214	3.5306	-418.014
-1.0820	0.0000	3.3287	-339.815	-0.4590	0.7957	3.4290	-341.221
-1.5890	0.0000	3.1185	-153.030	-0.7220	1.2505	3.2431	-145.155
-0.3760	0.0000	3.5803	-417.307	-0.8060	1.3957	3.1631	-34.233
-0.7480	0.0000	3.5213	-400.960	-0.1880	0.3259	3.5803	-412.349
-1.1120	0.0000	3.4238	-368.274	-0.4660	0.8069	3.4773	-350.304
-1.4640	0.0000	3.2888	-305.661	-0.7320	1.2681	3.2888	-187.771
-1.8000	0.0000	3.1177	-174.834	-0.8170	1.4154	3.2076	-94.607
-0.1940	0.0000	3.6949	-399.068	-0.1310	0.2265	3.7409	-383.852
-0.5790	0.0000	3.6544	-394.383	-0.5170	0.8952	3.6047	-344.588
-0.9580	0.0000	3.5739	-383.251	-0.9940	1.7210	3.1802	-76.485
-1.3260	0.0000	3.4542	-360.115	-0.5180	0.8966	3.8637	-304.248
-1.6800	0.0000	3.2967	-308.648	-1.0000	1.7321	3.4641	-238.707
-2.0150	0.0000	3.1031	-177.094	-1.2860	2.2267	3.0642	-50.010
-1.0470	0.0000	3.6528	-366.648	-1.3510	2.3403	2.9491	41.706
-1.7840	0.0000	3.3552	-326.519	-0.3910	0.6767	4.4316	-179.890
-2.2340	0.0000	3.0743	-163.113	-1.1250	1.9486	3.8971	-202.443
-2.3390	0.0000	2.9944	-64.535	-0.4340	0.7519	4.9240	-99.741

**Tabla XLIX:** (continuación).

x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )	x(Å)	y(Å)	z(Å)	E (cm <sup>-1</sup> )
-0.2790	0.0000	3.9903	-309.019	-1.9150	3.3171	3.2139	-153.899
-1.3680	0.0000	3.7588	-324.724	-2.4150	4.1826	1.2941	-5.008
-1.8780	0.0000	3.5318	-330.316	-0.4780	0.8271	5.4164	-56.097
-2.3510	0.0000	3.2361	-278.937	-2.1070	3.6488	3.5353	-100.636
-2.5710	0.0000	3.0642	-169.534	0.0000	0.1622	3.0958	-183.025
-2.6770	0.0000	2.9726	-66.227	0.0000	0.3345	3.1825	-277.265
-0.7810	0.0000	4.4316	-181.051	0.0000	0.6653	3.1301	-117.415
-2.2500	0.0000	3.8971	-231.714	0.0000	0.1727	3.2955	-389.221
-2.8930	0.0000	3.4472	-255.335	0.0000	0.5162	3.2594	-315.491
-3.4470	0.0000	2.8925	-66.863	0.0000	0.8541	3.1876	-153.464
-0.8680	0.0000	4.9240	-99.875	0.0000	0.3554	3.3814	-404.216
-3.8300	0.0000	3.2139	-182.937	0.0000	0.8800	3.2841	-256.285
-4.3300	0.0000	2.5000	-7.807	0.0000	1.0507	3.2336	-169.720
-1.5530	0.0000	5.7956	-34.143	0.0000	0.3658	3.4808	-417.083
-5.1960	0.0000	3.0000	-95.859	0.0000	0.9059	3.3807	-314.465
-5.3620	0.0000	4.4995	-23.877	0.0000	1.4236	3.1974	-69.454
-0.1410	0.0811	3.0958	-186.800	0.0000	0.3763	3.5803	-410.847
-0.2810	0.1620	3.0830	-146.495	0.0000	0.9317	3.4773	-341.563
-0.0840	0.1450	3.1956	-315.882	0.0000	1.4643	3.2888	-172.260
-0.1450	0.0837	3.1956	-317.948	0.0000	1.7178	3.1637	-26.656
-0.2900	0.1672	3.1825	-289.589	0.0000	0.1936	3.6949	-397.871
-0.5760	0.3327	3.1301	-168.645	0.0000	0.7693	3.6191	-368.149
-0.1500	0.0864	3.2955	-391.587	0.0000	1.5049	3.3801	-233.982
-0.7400	0.4271	3.1876	-218.748	0.0000	1.9056	3.1715	-60.774
-0.8830	0.5099	3.1385	-126.618	0.0000	0.2651	3.7907	-369.318
-0.1540	0.0890	3.3953	-425.182	0.0000	1.0474	3.6528	-334.358
-0.6120	0.3534	3.3257	-355.220	0.0000	2.0137	3.2226	-127.849
-0.9100	0.5253	3.2336	-244.626	0.0000	1.1025	3.8450	-300.027
-1.0550	0.6092	3.1742	-161.215	0.0000	2.3511	3.2361	-176.977
-0.1590	0.0916	3.4952	-431.736	0.0000	2.7786	2.8774	-19.360
-0.4740	0.2738	3.4569	-408.519	0.0000	0.7814	4.4316	-179.640
-0.7850	0.4529	3.3807	-355.144	0.0000	2.8925	3.4472	-215.875
-1.2330	0.7118	3.1974	-182.280	0.0000	3.8971	2.2500	-166.780
-0.1610	0.0929	3.5451	-427.930	0.0000	4.2286	1.5391	-64.020
-0.4810	0.2777	3.5063	-409.683	0.0000	0.8682	4.9240	-99.871
-0.9500	0.5485	3.3763	-333.241	0.0000	4.3301	2.5000	-198.115
-1.3960	0.8058	3.1631	-146.745	0.0000	3.0000	5.1962	-41.696
-0.1630	0.0942	3.5951	-420.673	0.0000	5.1962	3.0000	-70.402
-0.6480	0.3742	3.5213	-392.963	0.0000	1.2155	6.8937	-12.532
-1.2680	0.7321	3.2888	-260.617	0.0000	5.3623	4.4995	-20.613
-1.5590	0.9000	3.1177	-108.171	0.0000	4.0000	6.9282	-6.392
-0.2270	0.1308	3.7409	-384.817	0.0000	7.5175	2.7362	-10.286
-0.8950	0.5168	3.6047	-363.163				

## 7. REFERENCIAS.

- 
- <sup>1</sup> K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, y M. Head-Gordon, Chem. Phys. Lett. **157**, 479 (1989); H. Koch, P. Jørgensen, y T. Helgaker, J. Chem. Phys. **104**, 9528 (1996).
- <sup>2</sup> R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr y R. J. Harrison, J. Chem. Phys. **96**, 6796 (1992).
- <sup>3</sup> D. E. Woon y T. H. Dunning, Jr, J. Chem. Phys. **100**, 2975 (1994).
- <sup>4</sup> En fase de publicación.
- <sup>5</sup> J. L. Fajín, B. Fernández, A. Micosz y D. Farrelly, Molecular Physics, **104**, 1413 (2006).
- <sup>6</sup> J. L. Fajín y B. Fernández, Chem. Phys. Lett. **419**, 55 (2006).
- <sup>7</sup> En fase de publicación.
- <sup>8</sup> En fase de publicación.
- <sup>9</sup> J.L. Fajín, J.L. Cacheiro y B. Fernández, J. Chem. Phys. **121**, 4599 (2004).
- <sup>10</sup> En fase de publicación.
- <sup>11</sup> J. L. Fajín, J. L. Cacheiro, B. Fernández, y J. Makarewicz, J. Chem. Phys. **120**, 8582 (2004).
- <sup>12</sup> J. L. Fajín, B. Fernández, y P. M. Felker, J. Phys. Chem. A **109**, 11602 (2005).
- <sup>13</sup> J. Andrés y J. Beltrán, Química Teórica y computacional, publicaciones de la Universitat Jaume I, editorial Síntesis, Madrid (2000).
- <sup>14</sup> R. M. Dreizler y E. K. U. Gross, *Density Functional Theory*, editorial Verlag (Berlin) (1990).
- <sup>15</sup> R. G. Parr y Y. Weitao, *Density-functional Theory of Atoms and Molecules*, editorial Oxford University Press, New York (1994).
- <sup>16</sup> J. G. Ángyán, I. Gerber, A. Savin, J. Toulouse, *DFT description of the van der Waals forces with explicit long-range interaction*, poster, International Karlsruhe Nanoscience Workshop, Computational Tools for Molecules, Clusters and Nanostructures (2005).
- <sup>17</sup> M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth y B. I. Lundqvist, Phys. Rev. Lett. **92**, 246401 (2004).
- <sup>18</sup> G. W. M. Vissers, A. Heßelmann, G. Jansen, P. E. S. Wormer y A. van der Avoird, J. Chem. Phys. **122**, 054306 (2005).
- <sup>19</sup> A. Heßelmann, G. Jansen y M. Schütz, J. Chem. Phys. **122**, 014103 (2005).
- <sup>20</sup> C. Møller y M. S. Plesset, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- <sup>21</sup> J. A. Pople, J. S. Binkley y R. Seeger, Int. J. Quant. Chem. **10**, 1 (1976).
- <sup>22</sup> J. L. C. Fajín, Tesina de licenciatura, (2002).
- <sup>23</sup> G. D. Purvis III and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **76**, 1910 (1982).
- <sup>24</sup> T. Helgaker, P. Jørgensen, y J. Olsen. *Molecular Electronic-Structure Theory*, Editorial John Wiley and sons, West Sussex, England (2000).
- <sup>25</sup> G. Chalasinski y M. M. Szczesniak, Mol. Phys. **63**, 205 (1988).

- 
- <sup>26</sup> G. Chalasinski y M. M. Szczesniak, *Chem. Rev.* **94**, 1723 (1994).
- <sup>27</sup> K. Szalewicz y B. Jeziorski, *Mol. Phys.* **38**, 191 (1979).
- <sup>28</sup> T. H. Dunning y J. Phys. Chem. A, **104**, 9062 (2000).
- <sup>29</sup> S. F. Boys y F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- <sup>30</sup> L. A. Collins y N. F. Lane, *Phys. Rev. A*, **12**, 811 (1975).
- <sup>31</sup> L. A. Collins, y N. F. Lane, *Phys. Rev. A*, **14**, 1358 (1976).
- <sup>32</sup> W. R. Rodwell, L. T. Sin-Fai-Lam y R. O. Watts, *Mol. Phys.* **44**, 225 (1981).
- <sup>33</sup> F. B. van Duijneveldt, IBM tech. Res. Rep. RJ945, No. 16437 (1971).
- <sup>34</sup> J. Tennyson y B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.* **79**, 43 (1983).
- <sup>35</sup> C. V. Boughton, R. E. Miller, P. F. Vohralik y R. O. Watts, *Mol. Phys.* **58**, 827 (1986).
- <sup>36</sup> J. A. Barker y A. Pompe, *Aust. J. Chem.* **21**, 1683 (1968).
- <sup>37</sup> C. M. Lovejoy, y D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **93**, 5387 (1990).
- <sup>38</sup> M. J. Smith y H. Rabitz, *Chem. Phys.* **150**, 361 (1991).
- <sup>39</sup> T. Slee y R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **99**, 360 (1993).
- <sup>40</sup> J. M. Hutson y R. J. Le Roy, *J. Chem. Phys.* **83**, 1197 (1985).
- <sup>41</sup> R. Moszynski, P. E. S. Wormer, B. Jeziorski y A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **101**, 2811 (1994).
- <sup>42</sup> R. Moszynski, B. Jeziorski, A. van der Avoird y P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **101**, 2825 (1994).
- <sup>43</sup> R. Moszynski, F. de Weerd, G. C. Groenenboom y A. van der Avoird, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 107 (1996).
- <sup>44</sup> T. Stoecklin, A. Voronin y J. C. Rayez, *Chem. Phys.* **294**, 117 (2003).
- <sup>45</sup> F. M. Tao y Y. K. Pan, *J. Chem. Phys.* **97**, 553 (1992).
- <sup>46</sup> C. Reese, T. Stoecklin, A. Voronin y J. C. Rayez, *A. & A.* **430**, 1139 (2005).
- <sup>47</sup> S. Green y L. Monchick, *J. Chem. Phys.* **63**, 4198 (1975).
- <sup>48</sup> W. D. Held, E. Piper, G. Ringer y J. P. Toennies, *Chem. Phys. Lett.* **75**, 26 (1980).
- <sup>49</sup> D. R. Willey, V. E. Choong y F. C. De Lucia, *J. Chem. Phys.* **96**, 898 (1992).
- <sup>50</sup> Y. Zhang y H. Y. Shi, *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **589**, 89 (2002).
- <sup>51</sup> G. Murdachaew, K. Szalewicz, H. Jiang y Z. Bačić, *J. Chem. Phys.* **121**, 11839 (2004).
- <sup>52</sup> W. Gordy y R. L. Cook, *Microwave Molecular Spectra, Techniques of Chemistry*, Wiley, New York, Vol. 18 (1984).
- <sup>53</sup> V. S. Vasan y R. J. Cross, *J. Chem. Phys.* **77**, 4507 (1982).
- <sup>54</sup> A. E. Barton, D. J. B. Howlett y B. J. Howard, *Mol. Phys.* **41**, 619 (1980).
- <sup>55</sup> J. M. Huston y B. J. Howard, *Mol. Phys.* **45**, 769 (1982).
- <sup>56</sup> C. M. Lovejoy y D. J. Nesbitt, *Chem. Phys. Lett.* **147**, 490 (1988).
- <sup>57</sup> M. D. Schuder, D. D. Nelson y D. J. Nesbitt (comunicación privada a autores de la Ref. 58).

- 
- <sup>58</sup> J. M. Hutson, *J. Chem. Phys.* **91**, 4448 (1989).
- <sup>59</sup> T. J. Dudley, R. R. Pandey, P. E. Staffin, M. R. Hoffmann y G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **114**, 6166 (2001)
- <sup>60</sup> L. Jiang, Z. Hua, X. Dai-Qian y Y. Guo-Sen, *Chem. J. of Chinese Universities*, **24**, 686 (2003).
- <sup>61</sup> S. Green, *J. Chem. Phys.* **73**, 2740 (1980).
- <sup>62</sup> R. W. Bickes, G. Duquette, C. J. N. van der Meijdenberg, A. M. Rulis, G. Scoles, and K. M. Smith, *J. Phys. B* **8**, 3034 (1975).
- <sup>63</sup> H. Meyer, U. Buck, and R. Schinke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4976 (1986).
- <sup>64</sup> M. Behrens, U. Buck, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, F. Huisken, and F. Rohmund, *J. Chem. Phys.* **109**, 5914 (1998).
- <sup>65</sup> Z. Li, A. Chou, and F. -M. Tao, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 313 (1999).
- <sup>66</sup> M. P. Hodges and R. J. Wheatley, *J. Chem. Phys.* **114**, 8836 (2001).
- <sup>67</sup> L. Machin and E. Roueff, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 1519 (2005).
- <sup>68</sup> P. Hobza, H. L. Selzle y E. W. Schlag, *J. Chem. Phys.* **99**, 2809 (1993).
- <sup>69</sup> E. Kraka, D. Cremer, U. Spoerel, I. Merke, W. Stahl y H. Dreizler, *J. Phys. Chem.* **99**, 12466 (1995).
- <sup>70</sup> P. Tarakeshwar, K. S. Kim, E. Kraka y D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **115**, 6018 (2001).
- <sup>71</sup> G. Lembach y B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* **107**, 6156 (1997).
- <sup>72</sup> J. J. Oh, I. Park, R. J. Wilson, S. A. Peebles, R. L. Kuczkowski, E. Kraka y D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **113**, 9051 (2000).
- <sup>73</sup> E. J. Bieske, M. W. Rainbird, I. M. Atkinson y A. E. W. Knight, *J. Chem. Phys.* **91**, 752 (1989).
- <sup>74</sup> P. M. Maxton, M. W. Schaeffer, S. M. Ohline, W. Kim, V. A. Venturo y P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **101**, 8391 (1994).
- <sup>75</sup> P. Tarakeshwar, K. S. Kim, E. Kraka y D. Cremer, *J. Chem. Phys.* **115**, 6018 (2001).
- <sup>76</sup> R. J. Moulds, M. A. Buntine and W. D. Lawrance, *J. Chem. Phys.* **121**, 4635 (2004).
- <sup>77</sup> H. Koch, B. Fernández y O. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **108**, 2784 (1998).
- <sup>78</sup> H. Koch, B. Fernández y J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **111**, 198 (1999).
- <sup>79</sup> B. Fernández, H. Koch y J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **111**, 5922 (1999).
- <sup>80</sup> M. C. Su, H. -K. O y C. S. Parmenter, *Chem. Phys.* **156**, 261 (1991).
- <sup>81</sup> R. J. Doyle, R. Da Campo, P. R. Taylor y S. R. Mackenzie, *J. Chem. Phys.* **121**, 835 (2004).
- <sup>82</sup> J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **122**, 114312 (2005).
- <sup>83</sup> K. W. Butz, D. L. Catlett, G. E. Ewing, D. Krajnovich y C. S. Parmenter, *J. Phys. Chem.* **90**, 3533 (1986).
- <sup>84</sup> H. -K. O, C. S. Parmenter y M. C. Su, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 253 (1988).

- 
- <sup>85</sup> B. A. Jacobson, S. Humphrey y S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **89**, 5624 (1988)
- <sup>86</sup> R. Sußmann, R. Neuhauser y H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 13 (1994).
- <sup>87</sup> R. Sussmann y H. J. Neusser, *J. Chem. Phys.* **102**, 3055 (1995).
- <sup>88</sup> R. Sussmann, R. Neuhauser y H. J. Neusser, *Can. J. Phys.* **72**, 1179 (1994).
- <sup>89</sup> G. Lembach y B. Brutschy, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6068 (1998).
- <sup>90</sup> C. Riehn, A. Weichert, M. Zimmermann y B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **299**, 103 (1999).
- <sup>91</sup> S. M. Bellm, R. J. Moulds y W. D. Lawrance, *J. Chem. Phys.* **115**, 10709 (2001).
- <sup>92</sup> S. M. Bellm y W. D. Lawrance, *J. Chem. Phys.* **118**, 2581 (2003).
- <sup>93</sup> A. Weichert, C. Riehn, V. V. Matylitsky, W. Jarzeba y B. Brutschy, *J. Molec. Struct.* **612**, 325 (2002).
- <sup>94</sup> R. K. Sampson, S. M. Bellm, J. R. Gascooke y W. D. Lawrance, *Chem. Phys. Lett.* **372**, 307 (2003).
- <sup>95</sup> S. M. Bellm y W. D. Lawrance, *J. Chem. Phys.* **122**, 104305 (2005).
- <sup>96</sup> O. Engkvist, P.-O. Åstrand y G. Kerlström, *Chem. Rev.* **100**, 4087 (2000).
- <sup>97</sup> J. B. Rusca, V. B. Gallo, M. M. Ferrer y M. S. Roure, *Química Cuántica*, Editorial Síntesis (2000).
- <sup>98</sup> H. Koch, P. Jørgensen y T. Helgaker, *J. Chem. Phys.* **104**, 9528 (1996).
- <sup>99</sup> M. Urban, J. Noga, S. J. Cole y R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **83**, 4041 (1985).
- <sup>100</sup> J. A. Pople, M. Head-Gordon y K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968 (1987).
- <sup>101</sup> T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Ågren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernández, C. Hättig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, A. Sánchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, and O. Vahtras, *DALTON - an electronic structure program*, release 1.2 (2001).
- <sup>102</sup> J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. J. Lauderdale, S. A. Kucharski, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balkova, D. E. Bernholdt, K. K. Baeck, P. Rozyczko, H. Sekino, C. Hober, R. J. Bartlett, J. Almlöf, P. R. Taylor, T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, J. Olsen, P. R. Taylor, P. R. ACES II is a program product of the Quantum Theory Project, University of Florida 32611, (1996).
- <sup>103</sup> Gaussian 03, Revision B.05, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.

- 
- J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- <sup>104</sup> F. M. Tao y Y. K. Pan, *Mol. Phys.* **81**, 507 (1994)
- <sup>105</sup> A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, y H. Preuss, *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
- <sup>106</sup> C. R. Munteanu, J. López-Cacheiro, B. Fernández y J. Makarewicz, *J. Chem. Phys.* **121**, 1390 (2004).
- <sup>107</sup> R. Bukowski, J. Sadlej, B. Jeziorski, P. Jankowski, K. Szalewicz, S. A. Kucharski, H. L. Williams y B. M. Rice, *J. Chem. Phys.* **110**, 3785 (1999).
- <sup>108</sup> Matlab, The language of technical Computing, Copyright 1984-2005 The Mathworks, Inc. Version 7.0.4.352 (R14) Service Pack 2, 29 Enero (2005)
- <sup>109</sup> I. R. Levine, *Espectroscopia Molecular*, Editorial AC, primera edición (1980).
- <sup>110</sup> B. T. Sutcliffe y J. Tennyson, *Mol. Phys.* **58**, 1053 (1986).
- <sup>111</sup> J. Tennyson, S. Miller y C. R. Le Sueur, *Comput. Phys. Commun.* **75**, 339 (1993).
- <sup>112</sup> J. M. Hutson, BOUND computer code, version 4 (1992), distribuido por Collaborative Computational Project No. 6 of the Science and Engineering Research Council (UK).
- <sup>113</sup> E. Lee, D. Farrelly y K. B. Whaley, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3812 (1999)
- <sup>114</sup> V. Buch, *J. Chem. Phys.*, **97**, 726 (1992).
- <sup>115</sup> J. Makarewicz y A. Bauder, *Mol. Phys.* **84**, 853 (1995).
- <sup>116</sup> D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **93**, 2611 (1990); D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **100**, 5076 (1994); M. R. Wall y D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **102**, 8011 (1995).
- <sup>117</sup> V. A. Mandelshtam y H. S. Taylor, *J. Chem. Phys.* **106**, 5085 (1997).
- <sup>118</sup> A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **98**, 5327 (1993).
- <sup>119</sup> Por ejemplo, ver M. Mandziuk, *Z. Bačič'*, *J. Chem. Phys.* **98**, 7165 (1993).
- <sup>120</sup> Por ejemplo, ver P. M. Felker, D. Neuhauser, *J. Chem. Phys.* **119**, 5558 (2003).
- <sup>121</sup> P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **114**, 7901 (2001).
- <sup>122</sup> D. Webb y K. N. Rao, *J. Mol. Spect.* **28**, 121 (1968).
- <sup>123</sup> G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*. 2<sup>a</sup> Edición, D. Van Nostrand Company, London (1951).
- <sup>124</sup> S. M. Cybulski y R. R. Toczyłowski, *J. Chem. Phys.* **111**, 10520 (1999).
- <sup>125</sup> G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra of Polyatomic Molecules*. 1<sup>st</sup> Edition, D. Van Nostrand Company, London (1966).

- 
- <sup>126</sup> S. Doraiswamy y S. D. Sharma, *J. Mol. Struct.* **102**, 81 (1983).
- <sup>127</sup> Th. Brupbacher, J. Makarewicz y A. Bauder, *J. Chem. Phys.*, **101**, 9736 (1994).
- <sup>128</sup> R. Sussmann, R. Neuhauser y H. J. Neusser, *Chem. Phys. Lett.* **229**, 13 (1994).
- <sup>129</sup> P. M. Maxton, M. W. Schaeffer, S. M. Ohline, W. Kim, V. A. Ventura y P. M. Felker, *J. Chem. Phys.* **101**, 8391 (1994).
- <sup>130</sup> P. M. Felker, D. Neuhauser, W. Kim, *J. Chem. Phys.* **114**, 1233 (2001).
- <sup>131</sup> Ver Ref. 86, p. 16. Los tres parámetros de la función de Morse empleados se identifican con la frecuencia vibracional fundamental ( $41.5\text{ cm}^{-1}$  para ambos estados), la distancia de equilibrio ( $3.529\text{ \AA}$  para el estado fundamental y  $3.469\text{ \AA}$  para el estado excitado  $S_1$ ) y la energía de disociación electrónica ( $398.85\text{ cm}^{-1}$ ).